

Title	半導体ガリウムリン(GaP)結晶の電子線照射効果(Dissertation_全文)
Author(s)	遠藤, 民生
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	1987-09-24
URL	http://dx.doi.org/10.14989/doctor.r6333
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	author

新 制
工
705
京大附図

半導体ガリウムリン(GaP)結晶の 電子線照射効果

遠 藤 民 生

半導体ガリウムリン (GaP) 結晶の電子線照射効果

梗概

本論文は著者が三重大学工学部に勤務中に行ったGaP結晶の不純物ドーピング効果および電子線照射効果に関する研究をまとめたものである。本論文は8章で構成されており、内容は3分類に大別できる。第1分類は第2・3章から成っており、GaPの光学的な性質とバンド構造およびそれらに及ぼす温度効果と不純物ドーピング効果を述べる。第2分類は第4・5・6章から成っており、GaPに対する照射効果を、第3分類は第7章から成り、電子ビーム照射損傷の空間分布を論じる。ここでは各章を概説し、章ごとの関連性を述べる。

第1章は序論であり、半導体材料の開発、GaP結晶の特徴および応用上の可能性と位置づけ、本研究の目的および不純物ドーピングと照射効果の研究の工学上の必要性について述べる。さらに本研究の位置をはっきりさせるために、半導体材料の“照射効果”を説明し、その研究の歴史的背景を代表的な材料ごとに概説する。

第2章では後の章の準備のためにGaP結晶の反射率や吸収スペクトルなどの光学的性質と基本的なバンド構造を説明する。とくにこの論文の内容の中心になっている“付加的吸収バンド”と伝導帯内の X_1-X_3 バンド間遷移に基づく“ X_1-X_3 吸収バンド”およびドナーから X_3 バンドへの遷移に基づく“ $D-X_3$ 吸収バンド”についてその分離法を含めて詳しく記述する。次に低ドナー濃度試料における“ X_1-X_3 吸収バンド”の77~300 Kでの温度変化を示し、理論曲線のフィッティングによって X_1-X_3 間のしきい値エネルギー δ や有効質量比 m_2^*/m_1^* の温度依存性を求め、 X_1 、 X_3 バンドの湾曲や価電子帯に対するエネルギー位置の温度変化を議論する。 δ や m_2^*/m_1^* の温度依存性を格子の振動や膨張に基づく内因性のバンド構造変化として説明し、後述する高不純物ドーピング試料や照射試料における δ や m_2^*/m_1^* の異常な温度変化を外因性の変化（伝導帯下の裾状態）によるものと判断する基準を与える。

第3章ではドナー不純物をドーピングすることによる300 Kでの吸収端スペクトルと“ X_1-X_3 吸収バンド”の変化を示し、吸収端エネルギー E_{g10} および δ と m_2^*/m_1^* のドナー濃度依存性から伝導帯端の禁制帯中への“拡がり”を議論する。次に種々のドーピング量に対して δ や m_2^*/m_1^* の温度依存性を示し、低温でのこれらの異常な振舞を

電子が X_1 バンドの裾状態に偏在する効果であると説明する。電子のエネルギー分布についての統計計算の結果を用いて δ の異常を説明し、高濃度試料におけるバンド端での状態密度や裾状態の深さを見積る。さらにドーピングによるバンド端の変化を後章で照射損傷の導入による同様の变化と比較する。

第4章で、DLTSによって求めた電子線(10MeV)によってGaP中に導入された深い準位について述べる。これらの準位は照射試料に対する電子のエネルギー分布の計算で考慮する。抵抗の照射変化にも触れる。

第5章では照射による300 Kでの吸収スペクトルおよび E_{g10} 、 δ あるいは m_2^*/m_1^* の変化を示し、これらが不純物ドーピングによる変化と比べて相異していることを示す。このことから照射損傷による電子の補償効果がポテンシャルゆらぎやバンド端の“拡がり”に与える影響が大きいことを指摘する。“光伝導ギャップ”の照射変化を示し、禁制帯中に拡がったバンドの端の局在性を議論する。DLTSで検出された深い準位の密度と全補償損傷の密度 N_{ed} を比較することによって照射損傷がクラスターモデルで説明できることを示す。次に照射試料の δ や m_2^*/m_1^* の温度依存性を示し、低温における δ の異常増大が不純物ドーピング試料に比べてかなり大きいことを示すとともに、深い準位を取り込んだ状態密度モデルを用いた電子分布の計算結果によって裾状態の分布を見積る。

第6章では照射されたGaPのアニール効果について述べる。照射によって生じた種々の変化(E_{g10} 、 δ 、 m_2^*/m_1^*)はアニール温度の上昇に伴って照射前の値に近づいていく。全損傷濃度の回復曲線には150℃と400℃の2つのステージが観測されることによって“乱れた領域”の周りに単純欠陥が散在しているというクラスターモデル説が妥当であることを述べる。深い準位や抵抗の回復についても述べる。

第7章では電子ビーム照射によってGaPに導入される損傷の空間濃度分布の測定法と結果について述べる。ここでは第5章で示した照射による光学的性質の変化を利用する。照射損傷濃度 N_{ed} は試料の厚み d で規格化した白色光光学濃度 D/d に比例するので、 D/d の2次元分布をマイクロデンシトメータで測定することによって N_{ed} の2次元分布を得る。損傷分布の入射電子線エネルギー依存性や損傷分布と散乱によるGaP中の電子線分布との比較を検討する。最後に電子ビームの素子分離技術への応用の可能性について触れる。

第8章は以上の研究成果の結論である。

昭和62年2月 遠藤民生

目 次

第1章 序論	7
1.1 半導体材料の開発	7
1.2 GaP 結晶の可能性	7
1.3 本研究の目的	8
1.4 本研究の工学における位置づけ	8
1.5 照射効果に関する歴史的背景	10
参考文献	13
第2章 GaP 結晶の光学的性質とバンド構造－温度依存性	22
2.1 序論	22
2.2 試料準備と光学実験	23
2.3 吸収係数と反射率	24
2.4 n形GaP の吸収スペクトルとバンド構造	24
2.5 間接型エネルギーギャップの温度依存性	26
2.6 “混成吸収バンド”の温度変化	27
2.7 “ X_1 － X_3 吸収バンド”の分離	30
2.8 X_1 および X_3 バンドの温度変化	37
2.9 まとめ	40
付録	42
参考文献	48
第3章 不純物ドーピング GaP の光学的性質とバンド端の変形	50
3.1 序論	50
3.2 実験	51
3.3 ドナードーピングによる基礎吸収端の変化	52
3.4 300 Kでの吸収ピークのドナー濃度依存性	53
3.5 ドナードーピングによる X_1 バンドのエネルギー変化	57
3.6 ドナードーピングによる伝導帯下の深い裾状態の形成	60

3.7	δ および m_2^*/m_1^* の温度変化の理論的説明	65
3.8	まとめ	69
	付録	71
	参考文献	73
第4章	照射された GaP 中の深い準位	75
4.1	序論	75
4.2	試料準備と照射	76
4.3	DLTS の測定方法と解析方法	77
4.4	未照射試料中の深い準位	80
4.5	照射試料中の深い準位	84
4.6	照射試料の抵抗変化	92
4.7	まとめ	93
	付録	95
	参考文献	98
第5章	照射GaP の光学的性質とバンド端の変形	101
5.1	序論	101
5.2	実験	102
5.3	照射による吸収スペクトルの変化と損傷状態	103
5.4	照射損傷の濃度とアモルファス分比	106
5.5	吸収端変化によるバンド端変形の評価	110
5.6	光伝導によるバンド端の局在性評価	118
5.7	照射試料の “ $X_1 - X_3$ 吸収バンド” の決定法	120
5.8	300 K での “ $X_1 - X_3$ 吸収バンド” の照射変化と電子除去率	124
5.9	照射による δ および m_2^*/m_1^* の変化と伝導帯端の変形	128
5.10	δ および m_2^*/m_1^* の温度変化に及ぼす照射効果	132
5.11	δ および m_2^*/m_1^* の温度変化の理論的説明	135
5.12	まとめ	139

付録	142
参考文献	147
第6章 照射されたGaPのアニール効果	150
6.1 序論	150
6.2 アニール実験	150
6.3 抵抗の回復	151
6.4 深い準位の回復(DLTS法)	152
6.5 “ギャップ以下の吸収”変化と損傷の回復	155
6.6 “ X_1-X_3 吸収バンド”のアニール変化および伝導帯端の回復	158
6.7 まとめ	166
参考文献	168
第7章 電子ビーム照射損傷の空間濃度分布	169
7.1 序論	169
7.2 実験方法	170
7.3 一様照射したGaPの吸収係数, 光学濃度および損傷濃度	176
7.4 矩形電子ビームの強度分布	184
7.5 2 eV 光光学濃度分布と白色光光学濃度分布の比較	184
7.6 矩形ビーム照射したGaPの2次元光学濃度分布	186
7.7 矩形ビーム照射したGaPの損傷の横方向分布	189
7.8 矩形ビーム照射したGaPの損傷の深さ分布	191
7.9 素子分離技術としての検討	201
7.10 まとめ	203
参考文献	205
第8章 結 論	208
謝辞	214
研究業績	215

第 1 章 序 論

1.1 半導体材料の開発

半導体工学はシリコン(Si)技術を中心としてIC, LSI, 超LSIと発達し, それを基盤に電子産業はコンピュータに代表されるように急速な発展を遂げてきた。近年では化合物半導体の開発によって半導体の用途が多様化しつつあり, ガリウムヒ素(GaAs) レーザーや発光ダイオードあるいはⅢ-V族化合物などによる赤外線検出器などが広く実用化されている。また最近では非晶質半導体の進出も目ざましい。近い将来には人工衛星などに搭載するための高効率で高耐放射線性のトランジスタや太陽電池の開発が望まれ, 科学技術の発達に欠かせない高速コンピュータへの応用としてGaAsやインジウムリン(InP) などの高速論理素子に対する研究開発も期待されている。情報化社会を担う光通信技術の基幹となる発光・受光素子および表示素子の開発も見逃せない。今後このような多様化の要求は人間生活の高度化と相俟って益々拡大するであろう。そのような要求に応えるためには, 従来もそうであったように, 新しい材料を開発してその性質を十分に把握し, その中から新しい機能を見い出すことが近道である。

1.2 GaP 結晶の可能性

ガリウムリン(GaP)結晶は禁制帯幅が可視域にある^{1, 2)}ので可視発光ダイオードとしての開発³⁻⁵⁾がこれまでの主流であり, 現在赤色や緑色などの発光ダイオードが市場に広まっている。^{6, 7, 8)}今後電子ビームを利用した微細加工技術^{9, 10)}を高めることによってそのような発光ダイオードを用いた高度な2次元表示素子^{11, 12)}が実現するに違いない。吸収端が可視域にある特徴を利用するとGaPは放射線損傷の分布を調べる研究に都合が良い。なぜなら損傷領域が肉眼でも観測できる便利さがあり, 分布測定に可視光が使用できるという装置上の大きな利点を持っているからである。^{13, 14)}

またGaPはその広い禁制帯幅の特徴を活かして, 炭化シリコン(SiC)¹⁵⁾と共に, 高温素子^{16, 17)}としての応用も考えられ, 現在研究段階で550℃でのトランジスタ作用が実現している。¹⁸⁾

このような状況にありながらGaPにおける物性の温度変化や不純物ドーピング効果それに電子線照射効果に関する研究はまだ非常に少ない。とくにn形GaPに特有の伝導帯

間遷移吸収バンド¹⁹⁻²¹⁾は極めて興味深いにもかかわらず未開拓の研究領域である。GaPはSiとGaAsの2大半導体材料の影に隠れているために、その基礎的な性質はまだ十分に調べられているとは言えない。しかしSiやGaAsにはない特異な性質を持っていることは確かであるので、基礎研究の蓄積によって必ずユニークな応用上の可能性が開かれるであろう。

1.3 本研究の目的

本研究は、以上述べたようなGaPの応用上の可能性を探りつつ、GaP特有の性質を利用してその基礎的な性質を明らかにしようとするものである。目的とする主な項目は以下のようである。

- 1) 初めに、低ドナー濃度GaPの伝導帯 X_1-X_3 バンド間のしきい値エネルギー δ および有効質量比 m_2^*/m_1^* の温度依存性を求め、 X_1 、 X_3 バンドの有効質量やエネルギー位置の温度変化を明らかにする。
- 2) 高ドナードーピングGaPの δ および m_2^*/m_1^* の温度依存性を求め、低ドーピング試料の場合と比較して、その差異の原因を明らかにする。この結果により、放物型伝導帯端の禁制帯中への平行移動と深い裾状態を定量的に評価する。
- 3) 電子線の照射によってGaPに導入される深い準位のエネルギーや密度を明らかにし、損傷状態を検討する。
- 4) 照射による吸収スペクトルの変化を明らかにし、照射GaPの結晶性の乱れの程度を評価する。損傷導入に基づくバンド端の状態密度のエネルギー分布の変化を明らかにし、不純物ドーピング効果と比較して、バンド端変化に及ぼすキャリア補償損傷の効果や“乱れた領域”の効果を明らかにする。
- 5) 照射GaPのアニール効果により、損傷の回復および損傷の構造を明らかにする。
- 6) 損傷分布の光学的測定法を確立し、電子ビームによってGaP中に導入される損傷の空間分布を明らかにする。また素子分離技術としての応用を検討する。

1.4 本研究の工学における位置づけ

1.4.1 不純物ドーピング

半導体物理は半導体に不純物をドーピングすることによって発展し、それが工学的応用への

機会を促進してきた。高濃度ドーピングによって実用化に直結した代表例はレーザー^{22,23)}や発光ダイオード²⁴⁾であろう。エサキダイオードもそのようなものの範ちゅうにあり、加えてトンネル効果の発見という物理学上に偉大な足跡を残している。^{25,26)} またGaP/AlGaPの高温トランジスタのように高濃度ドーピングによって特性が改善されている例もある¹⁸⁾

高濃度ドーピング半導体で常につきまとう問題はバンド端の“広がり”²⁷⁻²⁹⁾と禁制帯幅の縮みである。³⁰⁻³³⁾ 例えばGaAsレーザーの発光波長がドーピング量と補償の程度によって変化するのはそのためである。³⁴⁾ 今後さらに多くの実用を見つけるためには、まずこれらの基本的現象^{35,36)}を十分に研究・理解し、その上で工学上の問題点を解明してゆくことである。

基本現象の1つである基礎吸収端の低エネルギーへの移行に関しては、ゲルマニウム(Ge)についてはPankove,³¹⁾ GaAsについてはStern³³⁾がそれぞれ詳しく調べているが、GaPについてはほとんど報告がない。Kane,²⁸⁾ HalperinとLax²⁹⁾それにSternら³³⁾は吸収端の変化を説明するためにバンド端の状態密度分布モデルを提案しているが、完全とは言えないし、GaPに適用できるか否かはわかっていない。また基礎吸収端の実験手段に限らず、本研究で用いるような伝導帯間の吸収など種々の実験結果を取り入れて不純物ドーピングによる現象を多面的に考察するべきである。禁制帯中に広がった状態密度分布と共にバンド端の有効質量の変化は調べるべき重要な点であろう。^{32,37)} 本研究の1部はこのような状況と主旨のもとに、ドーピングされたGaPの基礎的性質を調べるものである。

1.4.2 照射効果

半導体の放射線照射効果の研究結果は直接応用に結びつくことは極めて稀で、通常基礎的な面で工学に寄与している。たとえば照射されたSiにおける基本的な点欠陥の解明³⁸⁾はその後のシリコン技術の著しい発達に甚大な貢献をしている。

イオン照射効果^{39,40)}はイオン注入技術⁴¹⁾が半導体工業において実用化されたために照射効果それ自体が直接工学と結びついた良い例である。もっともイオン注入によって導入される欠陥^{42,43)}の研究にはそれ以前に得られていた電子線などによって導入される基本的な欠陥およびその回復に対する情報も役立っていることは言うまでもない。

半導体レーザー⁴⁴⁾や2次元表示素子¹⁰⁾(モノリシック発光ダイオード)⁹⁾の分離技術としてプロトン照射など⁴⁵⁾を応用しようとする試みがある。またMOS基板の半絶縁化に中性子照射することも考えられている。⁴⁶⁾このような例は損傷自体を積極的に利用しようとするものであり、そのためには照射領域の光学的・電気的性質を十分に知る必要があるし、

損傷の横方向を含めた空間分布^{13,14)}や熱的安定性をも調べる必要がある。

LED のような発光素子の劣化⁴⁷⁻⁴⁹⁾ が現在重大な問題になっており、早期に解決しなければならない。劣化の 1 つの原因と考えられている欠陥反応⁵⁰⁾は照射誘起拡散や再結合促進欠陥反応⁵¹⁾などの照射効果^{52,53)}として扱われている現象と深く関係している。したがって劣化の究明と対策にはこのような照射効果の研究⁵⁴⁾が役立つであろう。

宇宙空間で使用される半導体素子⁵⁵⁾や太陽電池の放射線損傷⁵⁶⁻⁵⁸⁾に関しては日本での研究が最も遅れている分野である。⁵⁹⁾ 宇宙ではバンアレン帯を中心に、電子線、プロトン、中性子および α 線によって照射を受け、それらのエネルギーは 1 keV から数百 MeV にもわたる。⁶⁰⁾ このような研究においては素子自体を照射してその特性の劣化を調べることが直接的ではあるが、それだけでは不十分であり、半導体に導入される欠陥とその挙動自体を究明することが不可欠である。またこの研究は原子炉周辺で使用される素子の放射線損傷の研究とほぼ等価である。原子炉周辺では主に中性子、 γ 線、X線および電子線などの照射を受ける。⁵⁹⁾ 炉壁の損傷には重照射損傷の研究が必要であり、これは結晶工学上の新しい重要な問題となってきた。⁶¹⁾

その他、照射効果の研究は、電子やイオンビームリソグラフィーにおける基板の損傷⁶²⁻⁶⁵⁾、超高圧電子顕微鏡での試料損傷、そして半導体などの放射線検出器の損傷などの解明と対策を果たす上でも重要な位置を占めるであろう。

本研究の大部分は GaP の照射効果を扱っており、上で述べたような工学における位置の延長線上にあるものである。

1. 5 照射効果に関する歴史的背景

1. 5. 1 照射効果とは

電子線、中性子線、 γ 線、X線、陽子線、 α 線その他のイオンなどの放射線を物質に照射したときの変化や現象を照射効果(radiation effects)⁶⁶⁻⁶⁹⁾と呼び、半導体においてそれは研究の 1 分野を占めている。最近ではレーザー光照射⁷⁰⁾もその中に含めてよさそうである。このような研究分野は外国では歴史も長く、重要な位置を保っているが、国内ではなじみが薄く、遅れている分野である。研究結果が直接応用に結びつかないことがその理由であろう。もっとも最近イオン注入技術⁴¹⁾やレーザーアニール⁷¹⁻⁷³⁾の応用がきっかけでこの分野への進出が増えつつある。ここでは半導体の照射効果に限ることにしておく。

照射効果の研究にはもちろん基礎研究と応用研究の両方が含まれるが、前者が圧倒的に多い。Si における点欠陥の大部分（単空孔⁷⁴⁾、複空孔^{74,75)}、E-センター⁷⁶⁾、A-センター⁷⁷⁾）は電子線や中性子の照射によって明らかにされ、⁷⁸⁾現在のデバイス技術の進歩に多大な役割を果たしてきた。最近では照射された GaP などの化合物において antisite 欠陥などが見い出されている。⁷⁹⁻⁸⁴⁾不純物や欠陥の拡散⁸⁵⁻⁸⁷⁾あるいは欠陥の再結合促進反応⁵⁰⁻⁵³⁾の機構もこのような研究手段で解明されつつある。中性子やイオンの重照射は結晶固体中に非周期性をもたらすので、非晶質半導体の研究手段として利用されることもある。^{40,88-92)}

照射によって導入された結晶不完全性のうち、個々の欠陥を照射欠陥と呼び、個々に区別できないようなものをも含めて全体を照射損傷と呼ぶことにする。照射欠陥の研究のうち最大の関心は欠陥の構造であろう。しかしこれが最も困難な研究でもある。現在構造の解明されている半導体中の欠陥は非常に少なく、Corbett や Watkins らによって主に ESR で明らかにされた前述の Si における代表的な点欠陥⁷⁴⁻⁷⁸⁾と Kaufman や Kennedy らによってやはり ESR で明らかにされた GaP⁷⁹⁻⁸¹⁾や GaAs⁸²⁻⁸⁴⁾の antisite 欠陥や空孔^{79,93)}などがわかっているに過ぎない。化合物半導体では照射欠陥は非常に複雑で容易に解明されそうにないが、基礎データを蓄積する必要がある。

構造と同じくらい関心の高いものは欠陥が禁制帯中にもたらす深い準位である。Si では IR 吸収と光伝導の実験が各種の点欠陥の準位を決めるのに有効であったが、⁹⁴⁻¹⁰¹⁾化合物半導体では IR 吸収バンド¹⁰²⁻¹⁰⁵⁾が現れないために光学手法では準位の決定が困難であった。ところが Lang や Kimerling らによる DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) 手法¹⁰⁶⁾の開発によって半導体の深い準位の測定が非常に簡便でしかも精度良く行われるようになり、最近では照射された GaP^{52,53,107,108)}や GaAs¹⁰⁹⁻¹¹¹⁾についてもいくつかの準位が見い出されている。¹¹²⁻¹²⁰⁾

1.5.2 照射効果解明のための光学的性質の研究の歴史

半導体の光吸収スペクトルに及ぼす電子線や中性子の照射効果は2つに大別される。1つは前述した禁制帯中の孤立した準位による IR 吸収バンドの出現であり、もう1つは吸収端近傍の連続した吸収の増大である。ここでは本研究と密接に関係している後者について歴史的な流れを材料別に少し詳しく述べ、本研究の位置づけを把握し易いようにする。

Si と Ge

Fan ら⁹⁵⁾は照射した Si における連続した吸収の増大を 1959 年に見出し、これを

“near-edge 吸収”⁹⁹⁾と呼んだ。Vavilov^{98,121)}やKalma¹⁰¹⁾も同様の現象を光伝導スペクトルに見い出した。この原因¹²²⁾に対して、1970 年には Barnes¹²³⁾が多重空孔による欠陥クラスター説を説いた。Massarani¹²⁴⁾が多重空孔を含めた全欠陥が“near-edge 吸収”の原因であることをつきとめたのは1972 年のことである。また同年、Gadzhiev¹²⁵⁾は中性子照射したGeにおいて“乱れた領域”がポテンシャルゆらぎを誘起するモデルを提案した。^{126,127)}イオン照射したSiにおいては1970 年、Crowder⁴³⁾がそのなだらかな吸収スペクトルがアモルファスSi (a-Si) のそれと類似していることを見つけ、その振舞を“乱れた領域”の形成と結びつけている。¹²⁸⁾

GaAs

化合物半導体においては1962 年、Aukerman^{129,130)}が中性子照射したGaAsにおいて連続した吸収の増大を見出し、これを2つの領域に分けた。すなわち吸収端に極く近い波長領域における急峻な吸収（ここではこれを“エッジ近傍の吸収” (near-edge absorption) と呼ぶ)と、それに続くもっとゆるやかに長波長領域に長く伸びた吸収（“ギャップ以下の吸収” (below-gap absorption) と呼ぶ)である。Vaidyanathan^{131,134)}ら(1971, 1972 年)^{103,104)}は電子線と中性子を照射したGaAsの吸収スペクトルと光伝導スペクトルによって次のような見解を与えた。“エッジ近傍の吸収”の吸収係数は光エネルギーに対して指数的に振舞い、その原因は裾状態とバンド間の電子遷移による。¹³¹⁻¹³⁴⁾1973 年には、Goates と Mitchell¹³⁴⁾は“エッジ近傍の吸収”の原因がDaw と Redfield¹³⁵⁾の提案した内部電界による励起子分離でも説明できることを示し、“ギャップ以下の吸収”が“乱れた領域”の形成による深い裾状態の効果であるとした。^{105,136-139)}“乱れた領域”の形成はホッピング伝導によって裏付けされた。¹³⁸⁾

GaP

電子線や中性子¹⁰²⁾を照射したGaPの光吸収の報告は極めて稀であり、大部分は実用化と結び付けたイオン照射に対する報告である。Wemple¹⁴⁰⁾ら(1974 年)¹⁴⁰⁾はイオン照射したGaPに関する精力的な実験を行い、照射量の増加に伴ってアモルファス領域¹⁴¹⁾が広がり、試料全面を覆うモデルを提案すると共に、種々の測定による“不規則度”を定義し比較した。^{142,143)}電子線照射したGaPの光学的性質を報告したのは1979 年のBrailovsky¹⁴⁴⁾ら¹⁴⁴⁾である。彼らは14 MeVの電子線を照射したGaPには点欠陥の他に“乱れた領域”が形成されている可能性を示し、吸収端近傍の指数的な吸収の振舞は指数関数的な裾状態

の形成によるものと説明した。

1.5.3 損傷の空間分布

半導体中の放射線損傷の空間分布に関する報告は数えるほどしかない。特に横方向を含めた2次元的な空間分布の報告は皆無に近い。1960年代に入ってSiにおけるkeVの電子線照射損傷の深さ分布が若干報告されており、どの報告においても損傷量が入射面から単調に減少する結果を示している。¹⁴⁵⁻¹⁴⁸⁾しかしイオン照射による損傷分布にはある深さでピークが現れることがSteinら(1970年)¹⁴⁹⁾によって報告されているので、¹⁵⁰⁻¹⁵⁶⁾電子線による損傷の単調減少が入射エネルギーなどの条件によらない普遍的現象であるか否かは確認する必要がある。

第1章の参考文献

1. M. B. Panish and H. C. Casey, Jr. : J. Appl. Phys. **40** (1969) 163.
2. M. R. Lorenz, G. D. Pettit and R. C. Taylor : Phys. Rev. **171** (1968) 876.
3. R. A. Logan, H. White and W. Wiegman : Solid-State Electron. **14** (1971) 55.
4. R. Solomon and D. DeFever : Appl. Phys. Lett. **21** (1972) 256.
5. A. A. Berg and P. J. Dean : Proc. IEEE **60** (1972) 156.
6. 古池 進, 寺本 巖 : 応用物理 **53** (1984) 132.
7. J. C. Campbell and N. Holonyak, Jr. : J. Appl. Phys. **45** (1974) 4543.
8. H. C. Casey, Jr. and F. A. Trumbore : Mat. Sci. Eng. **6** (1970) 69.
9. E. F. Krimmel, A. G. K. Lutsch, L. Hoffmann and C. Weyrich : J. Appl. Phys. **55** (1984) 1617.
10. A. G. Foyt, W. T. Lindley, C. M. Wolfe and J. P. Donnelly : Solid-State Electron. **12** (1969) 209.
11. M. G. Craford : IEEE Trans. Electron Devices, **ED-24** (1977) 935.
12. D. L. Keune, M. G. Craford, W. O. Groves and A. D. Johnson : IEEE Trans. Electron Devices, **ED-20** (1973) 1074.
13. T. Endo, Y. Hashimoto, Y. Nakanishi and T. Wada : Radiation Effects **84** (1985) 69.

14. T. Endo, A. Sadaki, S. Sasaki, K. Sawa and T. Wada: Radiation Effects **84** (1985) 89.
15. R. B. Campbell and H. S. Berman: Mater. Res. Bull. **4** (1969) 5211.
16. Y. C. Kao and O. Eknayan : J. Appl. Phys. **54** (1983) 2468.
17. M. H. Weichold, O. Eknayan and Y. C. Kao : IEEE Trans. Electron Dev. Lett. **EDL-3-11** (1982) 344.
18. T. E. Zipperian and L. R. Dawson : J. Appl. Phys. **54** (1983) 6019.
19. J. W. Allen and J. W. Hodby : Proc. Phys. Soc. **82** (1963) 315.
20. A. N. Pikhtin and D. A. Yaskov : Phys. Stat. Sol. **34** (1969) 815.
21. Yu. V. Shmartsev and A. D. Remenyuk : Sov. Phys. -Semicond. **3** (1970) 1425.
22. R. Hall : IEEE Trans. Electron Devices **ED-23** (1976) 700.
23. G. C. Dousmanis, H. Nelson and D. L. Staebler : Appl. Phys. Lett. **5** (1964) 174.
24. J. I. Pankove : J. Appl. Phys. **35** (1964) 1890.
25. L. Esaki : Phys. Rev. **109** (1958) 603.
26. L. Esaki and Y. Miyahara : Solid-State Electron. **1** (1960) 13.
27. V. L. Bonch-Bruevich : *Proc. Int. Conf. Physics of Semicond., Exeter, 1962*, p. 216.
28. E. O. Kane : Phys. Rev. **131**(1963) 79.
29. B. I. Halperin and M. Lax : Phys. Rev. **148**(1966) 722.
30. C. Haas : Phys. Rev. **125**(1962) 1965.
31. J. I. Pankove and P. Aigrain : Phys. Rev. **126** (1962) 956.
32. J. I. Pankove : Phys. Rev. **140**(1965) A2059.
33. H. C. Casey, Jr. and F. Stern : J. Appl. Phys. **47** (1976) 631.
34. P. D. Dapkus, N. Holonyak, Jr. and J. A. Rossi : J. Appl. Phys. **40**(1969) 3300.
35. N. F. Mott : Adv. Phys. **16**(1967) 49.
36. P. W. Anderson : Phys. Rev. **109**(1958) 1492.

37. W. G. Spitzer and H. Y. Fan : Phys. Rev. **106**(1957) 882.
38. 石野 梨 : 応用物理 **46** (1977) 458.
39. F. L. Vook : *Proc.Int. Conf. Radiation Damage and Defects in Semiconductors, Reading, 1972* (Inst. Phys. Conf. Ser. **16**, 1973) p. 60.
40. L. C. Kimerling and J. M. Poate : *Proc. Int. Conf. Lattice Defects in Semiconductors, Freiburg, 1974*(Inst. Phys. Conf. Ser. **23**, 1975) p. 126.
41. S. Namba : *Ion Implantation in Semiconductors, Science and Technology*, (Plenum, New York, 1975).
42. H. J. Stein, F. L. Vook and J. A. Borders : Appl. Phys. Lett. **14**(1969) 328.
43. B. L. Crowder, R. S. Title, M. H. Brodsky and G. D. Pettit : Appl. Phys. Lett. **16**(1970) 205.
44. J. C. Dymant, L. A. D' Asaro, J. C. North, B. I. Miller and J. E. Ripper : Proc. IEEE **60**(1972) 726.
45. S. M. Spitzer and J. C. North : J. Appl. Phys. **44**(1973) 214.
46. V. Q. Ho and T. Sugano : IEEE Trans. Electron Devices ED- **29**(1982) 487.
47. J. D. Dow and R. E. Allen : Appl. Phys. Lett. **41**(1982) 672.
48. I. Hayashi : *Proc. Int. Conf. Physics of Semiconductors, Kyoto, 1980*, J. Phys. Soc. Jpn. **49**(1980) Suppl. A p. 57.
49. 岸野正剛 : 応用物理 **45**(1976) 1074.
50. 篠塚雄三 : 応用物理 **51**(1982) 192.
51. P. J. Dean and W. J. Choyke : Adv. Phys. **26**(1977) 1.
52. L. C. Kimerling : Solid-State Electron. **21**(1978) 1391.
53. D. V. Lang and L. C. Kimerling : Appl. Phys. Lett. **28**(1976) 248.
54. C. E. Barnes : J. Appl. Phys. **48**(1977) 1921.
55. B. L. Gregory and C. W. Gwyn : Proc. IEEE **62**(1974) 1264.
56. J. J. Loferski and P. Rappaport : Phys. Rev. **111**(1958) 432.
57. F. M. Smiths : IEEE Trans. Nucl. Sci. NS- **10**(1963) 88.
58. A. Usami : Japan. J. Appl. Phys. **9**(1970) 1063.

59. 前口賢二, 丹呉浩佑 : 電子通信学会誌 **66**-C(1983) 786.
60. H. J. Hovel : *Semiconductors and Semimetals*, eds. R. K. Willardson and A. C. Beer (Academic, New York, 1975) p. 149.
61. 橋口隆吉 : 応用物理 **51**(1982) 1290.
62. 菅野卓雄 : 応用物理 **53**(1984) 2.
63. T. P. Ma, G. Scoggan and R. Leone : Appl. Phys. Lett. **27**(1975) 61.
64. 菅野卓雄, 葉 清発 : 電子通信学会誌 **64**-C(1981) 188.
65. J. M. Aitken, D. J. DiMaria and D. R. Young : IEEE Trans. Nucl. Sci. NS - **23** (1976) 1526.
66. J. W. Corbett : *Electron Radiation Damage in Semiconductors and Metals*, eds. F. Seitz, D. Turnbull and H. Ehrenreich (Academic, New York, 1966), Solid State Physics, Suppl. **7**.
67. D. S. Billington and J. H. Crawford, Jr. : *Radiation Damage in Solids*, eds. E. P. Wigner and R. Hofstadter (Princeton Univ., New Jersey, 1961).
68. 石野 槲 : 日本金属学会会報 **6** (1961) 829.
69. F. L. Vook : *Radiation Effects in Semiconductors* (Plenum, New York, 1968).
70. 伊藤憲昭 : 固体物理 **18**(1983) 675.
71. G. A. Kachurin, N. B. Pridachin, L. S. Smirov : Sov. Phys.-Semicond. **9** (1975) 946.
72. E. Rimini, P. Baeri, S. U. Campisano and G. Foti : *Proc. Symp. Laser-Solid Interaction and Laser Processing, Boston, 1978* (American Inst. Phys., New York, 1979) p. 259.
73. 宮尾正信, 徳山 巍 : 応用物理 **48**(1979) 664.
74. J. W. Corbett and G. D. Watkins : Phys.Rev. **138**(1965) A555.
75. G. D. Watkins and J. W. Corbett : Phys.Rev. **138**(1965) A543.
76. G. D. Watkins and J. W. Corbett : Phys.Rev. **134**(1964) A1359.
77. G. D. Watkins and J. W. Corbett : Phys.Rev. **121**(1961) 1001.
78. G. D. Watkins : *Proc. Int. Conf. Radiation Damage in Semiconductors*,

- Royaumont, 1964* (Dunod, Paris, 1965) p. 97.
79. T. A. Kennedy and N. D. Wilsey : *Appl. Phys. Lett.* **41**(1978) 977.
 80. U. Kaufmann, J. Schneider and A. Räuber : *Appl. Phys. Lett.* **29**(1976) 312.
 81. T. A. Kennedy and N. D. Wilsey : *Proc. Int. Conf. Defects and Radiation Effects in Semiconductors, Nice, 1978* (Inst. Phys. Conf. Ser. **46**, 1979) p.375.
 82. R. J. Wagner, J. J. Krebs and G. H. Stauss : *Solid State Commun.* **36**(1980) 15.
 83. N. K. Goswami, R. C. Newman and J. E. Whitehouse : *Solid State Commun.* **40**(1981) 473.
 84. R. Wörner, U. Kaufmann and J. Schneider : *Appl. Phys. Lett.* **40**(1982) 141.
 85. D. Mathiot and J. C. Pfister : *Proc. Int. Conf. Defects in Semiconductors, Amsterdam, 1982* (North-Holland, Amsterdam, 1983) p. 95.
 86. U. Gösele, W. Frank and A. Seeger : *Proc. Int. Conf. Defects and Radiation Effects in Semiconductors, Nice, 1978* (Inst. Phys. Conf. Ser. **46**, 1979) p. 538.
 87. J. C. Bourgoin and J. W. Corbett : *Proc. Int. Conf. Lattice Defects in Semiconductors, Freiburg, 1974* (Inst. Phys. Conf. Ser. **23**, 1975) p. 149.
 88. R. F. Konopleva, V. A. Evseev, B. A. Borisov, I. V. Nazarkin and V. A. Chekanov : *Proc. Int. Conf. Defects in Semiconductors, Amsterdam, 1982* (North-Holland, Amsterdam, 1983) p. 361.
 89. N. N. Gerasimenko : *Proc. Int. Conf. Radiation Effects in Semiconductors, Dubrovnik, 1976* (Inst. Phys. Conf. Ser. **31**, 1977) p. 164.
 90. P. Germain, S. Squelard and J. C. Bourgoin : *Proc. Int. Conf. Radiation Effects in Semiconductors, Dubrovnik, 1976* (Inst. Phys. Conf. Ser. **31**, 1977) p. 326.
 91. W. H. Bohlke, A. H. Kalma and J. C. Corelli : *J. Appl. Phys.* **39**(1968) 5498.
 92. H. J. Stein : *J. Appl. Phys.* **39**(1968) 5283.
 93. D.V. Lang, R. A. Logan and L. C. Kimerling : *Phys. Rev.* **B 15** (1977) 4874.

94. C. A. Klein : J. Appl. Phys. **30**(1959) 1222.
95. H. Y. Fan and A. K. Ramdas : J. Appl. Phys. **30**(1959) 1127.
96. J. W. Corbett, G. D. Watkins, R. M. Chrenko and R. S. McDonald : Phys. Rev. **121**(1961) 1015.
97. J. W. Corbett, G. D. Watkins and R. S. McDonald : Phys. Rev. **135**(1964) A1381.
98. V. S. Vavilov, S. I. Vintovkin, A. S. Lyutovich, A. F. Plotnikov and A. A. Sokolova : Sov. Phys.—Solid State **7**(1965) 399.
99. L. J. Cheng, J. C. Corelli, J. W. Corbett and G. D. Watkins : Phys.Rev. **152**(1966) 761.
100. A. K. Ramdas and M. G. Rao : Phys. Rev. **142**(1966) 451.
101. A. H. Kalma and J. C. Corelli : Phys. Rev. **173**(1968) 734.
102. T. Pankey, Jr. and J. E. Davey : J. Appl. Phys. **41**(1970) 697.
103. K. V. Vaidyanathan and L. A. K. Watt : Radiation Effects **10**(1971) 99.
104. K. V. Vaidyanathan, L. A. K. Watt and M. L. Swanson : Phys. Stat. Sol. (a)**10**(1972) 127.
105. E. Yu. Brailovskii, V. N. Broudnyi and A. A. Groza : *Proc. Int. Conf. Radiation Damage and Defects in Semiconductors, Reading, 1972* (Inst. Phys. Conf. Ser. **16**, 1973) p. 121.
106. D. V. Lang : J. Appl. Phys. **45**(1974) 3023.
107. B. Tell and F. P. J. Kuipers : J. Appl. Phys. **49**(1978) 5938.
108. P. M. Mooney, T. A. Kennedy and M. B. Small : *Proc. Int. Conf. Defects in Semiconductors, Amsterdam, 1982* (North-Holland, Amsterdam, 1983) p. 431.
109. D. V. Lang and L. C. Kimerling : Phys. Rev. Lett. **33**(1974) 489.
110. D. Stievenard, J. C. Bourgoin and D. Pons : *Proc. Int. Conf. Defects in Semiconductors, Amsterdam, 1982* (North-Holland, Amsterdam, 1983) p. 394.
111. G. Guillot, S. Loualiche, A. Nouailhat : *Proc. Int. Conf. Defects and Radia-*

- tion Effects in Semiconductors, Oiso, 1980* (Inst. Phys. Conf. Ser. **59**, 1981) p. 323.
112. 生駒俊明 : 応用物理 **46**(1977) 519.
 113. A. Mircea and D. Bois : *Proc. Int. Conf. Defects and Radiation Effects in Semiconductors, Nice, 1978* (Inst. Phys. Conf. Ser. **46**, 1979) p. 82.
 114. D. V. Lang : *Proc. Int. Conf. Radiation Effects in Semiconductors, Dubrovnik, 1976* (Inst. Phys. Conf. Ser. **31**, 1977) p. 70.
 115. G. M. Martin and S. Makram-Ebeid : *Proc. Int. Conf. Defects in Semiconductors, Amsterdam, 1982* (North-Holland, Amsterdam, 1983) p. 371.
 116. J. R. Oliver, R. D. Fairman and R. T. Chen : *Electron. Lett.* **17** (1981) 839.
 117. J. Lagowski, H. C. Gatos, J. M. Parsey, K. Wada, M. Kaminska and W. Walukiewicz : *Appl. Phys. Lett.* **40** (1982) 342.
 118. F. Hasegawa, N. Iwata, N. Yamamoto and Y. Nannichi : *Japan. J. Appl. Phys.* **22** (1983) L502.
 119. 谷口光弘, 生駒俊明 : 応用物理 **53** (1984) 619.
 120. G. M. Martin, A. Mitonnean and A. Mircea : *Electron. Lett.* **13** (1977) 191.
 121. V. S. Vavilov : *Proc. Int. Conf. Radiation Damage in Semiconductors, Royaumont, 1964* (Dunod, Paris, 1965) p. 115.
 122. J. E. Fischer : *Phys. Rev.* **181** (1969) 1368.
 123. C. E. Barnes : *Proc. Int. Conf. Radiation Effects in Semiconductors, Albany, 1970*, p. 203.
 124. B. Massarani and A. BreLOT : *Proc. Int. Conf. Radiation Damage and Defects in Semiconductors, Reading, 1972* (Inst. Phys. Conf. Ser. **16**, 1973) p. 269.
 125. A. R. Gadzhiev, S. M. Ryvkin and I. S. Shlimak : *Zh. Eksp. Teor. Fiz. Pis. Rad.* **15** (1972) 605, *JETP Lett.* **15** (1972) 428.
 126. R. F. Konopleva and A. A. Yuferev : *Phys. Stat. Sol. (a)* **21** (1974) 49.
 127. A. P. Dolgolenko and I. I. Fishchuk : *Proc. Int. Conf. Defects and Radiation Effects in Semiconductors, Nice, 1978* (Inst. Phys. Conf. Ser. **46**, 1979) p. 287.
 128. K. Masuda : *Proc. Int. Conf. Radiation Effects in Semiconductors*,

Dubrovnik, 1976 (Inst. Phys. Conf. Ser. **31**, 1977) p. 174.

129. L. W. Aukerman, P. W. Davis and T. S. Shilliday : Bull. Am. Phys. Soc. **7** (1962) 51.
130. L. W. Aukerman, P. W. Davis, R. D. Graft and T. S. Shilliday : J. Appl. Phys. **34** (1963) 3590.
131. V. C. Burkig, J. L. McNichols and W. S. Ginell : J. Appl. Phys. **40** (1969) 3268.
132. J. L. McNichols and W. S. Ginell : J. Appl. Phys. **38** (1967) 656.
133. J. L. McNichols, P. Hayes and W. S. Ginell : IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-**14** (1967) 46.
134. R. Coates and E. W. J. Mitchell : *Proc. Int. Conf. Radiation Damage and Defects in Semiconductors, Reading, 1972* (Inst. Phys. Conf. Ser. **16**, 1973) p. 96.
135. J. D. Dow and D. Redfield : Phys. Rev. Lett. **26** (1971) 762.
136. E. W. J. Mitchell and C. Norris : *Proc. Int. Conf. Physics of Semiconductors, Kyoto, 1966*, J. Phys. Soc. Jpn. **21** (1966) Suppl. p. 292.
137. A. H. Kalma, R. A. Berger and R. A. Cesena : *Proc. Int. Conf. Radiation Damage and Defects in Semiconductors, Reading, 1972* (Inst. Phys. Conf. Ser. **16**, 1973) p. 364.
138. D. Redfield : Adv. Phys. **24** (1975) 463.
139. J. E. Davey, T. Pankey, P. R. Malmberg and W. H. Lucke : Appl. Phys. Lett. **17** (1970) 323.
140. S. H. Wemple, J. C. North and J. M. Dishman : J. Appl. Phys. **45** (1974) 1578.
141. T. Shimada, Y. Shiraki, Y. Kato and K. F. Komatsubara : *Proc. Int. Conf. Lattice Defects in Semiconductors, Freiburg, 1974* (Inst. Phys. Conf. Ser. **23**, 1975) p. 446.
142. D. D. Sell and A. V. MacRae : J. Appl. Phys. **41** (1970) 4929.
143. J. C. Dymant, J. C. North and L. A. D'Asaro : J. Appl. Phys. **44** (1973) 207.

144. E. Yu. Brailovsky, N. E. Grigoryan, N. D. Marchouk, N. H. Pambuhchyan and V. P. Tartachnik : *Proc. Int. Conf. Defects and Radiation Effects in Semiconductors, Nice, 1978* (Inst. Phys. Conf. Ser. **46**, 1979) p. 369.
145. P. R. C. Stevens : *J. Appl. Phys.* **39** (1968) 1561.
146. H. Flicker and J. J. Loferski : *J. Appl. Phys.* **34** (1963) 2146.
147. V. S. Vavilov, V. M. Patskevich, B. Ya. Yurkov and P. Ya. Glazunov : *Sov. Phys.-Solid State* **2** (1961) 1301.
148. A. J. Hitchcock : *J. Appl. Phys.* **37** (1966) 2726.
149. H. J. Stein, F. L. Vook and J. A. Borders : *Appl. Phys. Lett.* **16** (1970) 106.
150. D. K. Brice : *Radiation Effects* **6** (1970) 77.
151. D. K. Brice : *Appl. Phys. Lett.* **16** (1970) 103.
152. Y. Akasaka and K. Horie : *J. Appl. Phys.* **44** (1973) 220.
153. K. L. Brower, F. L. Vook and J. A. Borders : *Appl. Phys. Lett.* **16** (1970) 108.
154. P. V. Pavlov, D. I. Tetel'baum, E. I. Zorin and V. I. Alekseev : *Sov. Phys.-Solid State* **8** (1967) 2141.
155. K. F. Heidemann and H. F. Kappert : *Proc. Int. Conf. Defects and Radiation Effects in Semiconductors, Nice, 1978* (Inst. Phys. Conf. Ser. **46**, 1979) p. 492.
156. N. N. Gerasimenko : *Proc. Int. Conf. Defects and Radiation Effects in Semiconductors, Nice, 1978* (Inst. Phys. Conf. Ser. **46**, 1979) p. 164.

第2章 GaP結晶の光学的性質とバンド構造—温度依存性

2.1 序 論

この章では、まずGaPの広範囲の吸収スペクトルとバンド構造との関連性を説明する。GaPは結晶場のために、ブリュアンゾーンの端<100>での伝導帯の最下点が有効質量 m_1^* を有する第一極小点 X_1 と m_2^* を有する第二極小点 X_3 に分離している。このような分離したバンドを以後 X_1 バンドおよび X_3 バンドと呼ぶ。次に低ドーピング型GaPの X_1 および X_3 バンドが関係する吸収バンドの温度変化を求めることによってこれらのバンドの不純物などに影響を受けない真性的な温度依存性を明らかにする。この結果は、次章以降で不純物ドーピング効果や照射効果を明らかにし、議論するための基準となる。

n型GaPにおいて光エネルギー0.3～0.6 eV付近に現れる付加的な吸収バンドは温度が十分に高い場合には電子の $X_1 \rightarrow X_3$ 遷移¹⁾に基づく吸収である。逆に温度が十分に低い場合には、これはドナー($D(1s)$)に存在する電子がドナーの励起状態 $D(2P_{\pm})$ ²⁾および X_3 バンド³⁾へ遷移(以後 $D(1s) \rightarrow D(2P_{\pm}) \cdot X_3$ と記す)するために生ずるものと報告されている。したがって中間的な温度領域ではこれらの遷移が全て混雑することになる。Pikhtin and Yaskov⁴⁾とShmartsev and Remenyuk⁵⁾は比較的高い温度(295Kと300K)でのそのような吸収を $X_1 \rightarrow X_3$ 遷移のみによるものとして取り扱い、その理論曲線フィッティングによって $X_1 - X_3$ 分離エネルギー δ や有効質量比 m_2^*/m_1^* の値を決定している。一方Allen and Hodby³⁾、Pikhtin and Yaskov⁴⁾それにShmartsevら⁶⁾は、低温における上記の吸収バンドを $D(1s) \rightarrow X_3$ 遷移のみによるものとして取り扱い、その理論曲線フィッティングによってやはり δ と m_2^*/m_1^* の値を決定している。しかしこれらの解析は正確ではない。比較的高い温度においては活性化しないでドナーに残っている電子による $D(1s) \rightarrow D(2p_{\pm}) \cdot X_3$ 遷移成分を考慮していない。また低温の場合においては $D(1s) \rightarrow D(2p_{\pm})$ 励起吸収成分を考慮していない。したがって、 δ や m_2^*/m_1^* の値は著者ごとにまちまちである。よってもっと正確な実験吸収曲線を求め、それに正しく理論曲線フィッティングを行うことによって、これらの数値を正確に評価し直す必要がある。

δ や m_2^*/m_1^* の数値の不一致の原因として、測定温度が異なっていることも考えられる。なぜなら X_1-X_3 分離エネルギーや有効質量が温度によって変化することが予期できるからである。Pikhtin and Yaskov⁴⁾ は、 δ の値は温度に依存しないとしているが、一方 Dean ら⁷⁾ は、77K での δ の値は 295K での値よりも大きいと報告している。Subashiev and Chalikyan⁸⁾ は $\Gamma_{15}-X_1$ および $\Gamma_{15}-X_3$ に対するエネルギーギャップ E_{g_1} および E_{g_3} の温度変化を報告しており、その結果によると、 δ に相当する $E_{g_3}-E_{g_1}$ の差は温度上昇に伴って減少することになる。もっともこのような結果からは有効質量 m_1^* および m_2^* に対する情報を得ることは困難である。

まず、実験法と吸収係数の計算法について述べたのち、吸収スペクトルの観測結果から間接ギャップの温度依存性について論じる。ついで、吸収スペクトルから種々の温度で X_1-X_3 遷移に関係する吸収バンドを分離する方法について述べ、理論曲線フィッティングによって重要なパラメータを決定し、その意味を明らかにする。 δ の温度変化を X_1 バンドと X_3 バンドのエネルギー位置の移動で説明し、 m_2^*/m_1^* の温度変化を X_1 バンドと X_3 バンドの湾曲の温度係数の違いによって説明する。

2.2 試料準備と光学実験

試料は、すべて Te あるいは S をドーブした n 型 GaP か、またはドーブしない n 型 GaP で、LEC 法で成長した単結晶ウェーハから (111) 面に切り出した。このような試料は光学測定のために両面をメカノケミカル法で鏡面研磨した。研磨剤にはアルミナ粉末 (粒径は 1~40 μm) を用い、仕上げ用にインセック P (不二見研磨剤) または臭素添加メチルアルコールを用いた。反射率の測定では試料裏面からの反射による多重反射の効果を消すために、一部の試料は裏面を粗研磨の状態に粗した。

GaP の光学的性質を調べるために透過率 T と反射率 R の測定を行った。透過率測定には回折格子型分光器を用い、光の波長 λ は GaP の吸収端付近 ($\lambda \sim 0.45 \mu\text{m}$) から $10 \mu\text{m}$ にわたる範囲で行った。試料は試料ホルダーに取り付け、これをクライオスタット内の窒素ガス中に納め、77 から 300 K の試料温度 (T) 範囲で透過率測定をした。反射率の測定には岐阜大学・仁田研究室における反射率計⁹⁾を使用し、 λ は $0.23 \sim 0.83 \mu\text{m}$ の範囲、温度は $300 \pm 5 \text{K}$ で行った。装置の構成図を Fig. 2.1 に示す。

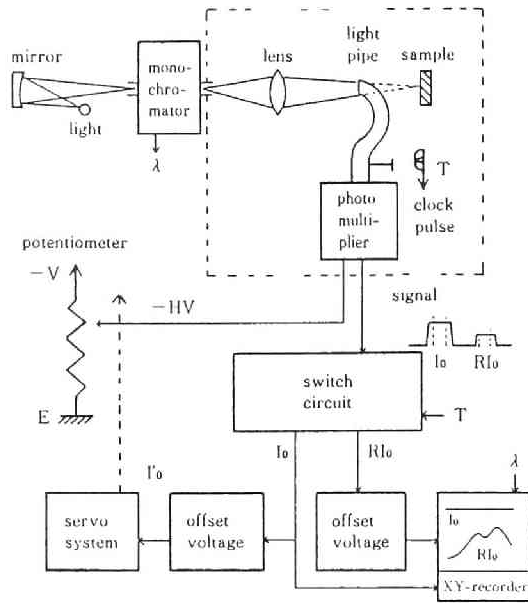


Fig. 2. 1 反射率計の構成図⁹⁾。

2. 3 吸収係数と反射率

吸収係数 $\alpha(h\nu)$ は実測した $T_r(h\nu)$ を用いて次式

$$T_r = \frac{(1 - R_L)^2 \exp(-\alpha d)}{1 - R_L^2 \exp(-2\alpha d)}, \quad (2.1)$$

により計算した。ここで $h\nu$ は光エネルギーであり、 d は試料の厚さである。低エネルギー側の外挿反射率 $R_L(h\nu)$ は温度依存性をも考慮して次式

$$R_L(h\nu, T) = 0.01403(h\nu)^{1.8} + R_0(T), \quad h\nu < 2.5 \text{ eV}, \quad (2.2)$$

$$R_0(T) = 0.2722 + 1.345 \times 10^{-5}(T - 77), \quad 77 \leq T \leq 300 \text{ K}, \quad (2.3)$$

で表される。 R_0 は $h\nu \rightarrow 0$ での反射率である。この導出は付録-AおよびBに記述する。

2. 4 n型GaPの吸収スペクトルとバンド構造

n形GaPの300Kにおける典型的な透過率スペクトル $T_r(h\nu)$ とその吸収係数スペクトル $\alpha(h\nu)$ をFig.2.2 aおよび2.2 bに示す。スペクトルの説明はFig.2.2 b を用いて

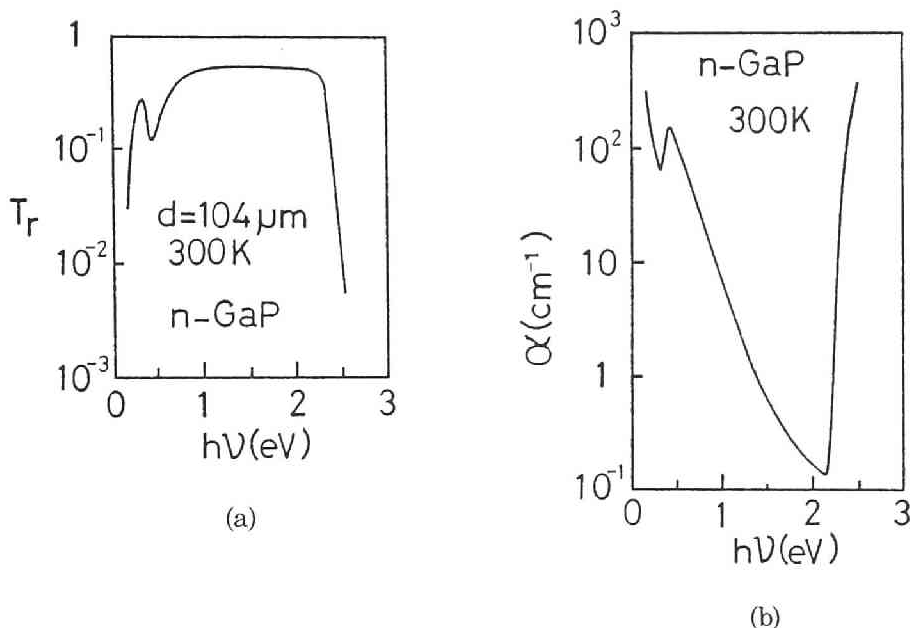


Fig.2.2 a) n形GaPの典型的な透過率スペクトルおよび b) その吸収係数スペクトル。 $N_D = 1.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。

行う。 $h\nu = 2.2 \text{ eV}$ あたりの急峻な立ち上がりは基礎吸収端を表し、 Fig.2.3 のエネルギー帯図¹⁰⁾に示す $\Gamma_{15} - X_1$ の間接遷移の始まりに相当する¹¹⁾。この吸収端から求めた間接型エネルギーギャップ E_{g1} は $N_D \leq 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ で約 2.225 eV であった。 E_{g1} 以下における α の増大は、伝導帯電子によるバンド内遷移自由キャリア吸収¹¹⁾に基づいているが、n形GaPにはその領域の 0.4 eV あたりに特有の吸収バンドが観測される。この付加的な吸収バンドは測定温度が 300 K の場合には、伝導帯電子の X_1 バンドから X_3 バンドへの直接遷移に基づくものと解釈されている^{1,3,12)}。しかしもっと温度の低い場合にもよく似た吸収バンドが観測され、その遷移の機構は後述するように 300 K の場合も含めて温度によって異なっている。以後 0.4 eV あたりの吸収バンドを、温度の異なる場合をも含めて“付加的吸収バンド”と呼ぶことにする。

X_1 点近傍のキャメルバック構造¹³⁾は本研究においては考慮しないことにする。なぜならキャメルバック構造によって生じる極小点エネルギーの変化は極めて小さく、温度が 1 K 以下でしかその影響が現れないと思われるからである。⁵⁾ よってここでは X_1 バンドの底は通常の放物型バンドとして取り扱う。

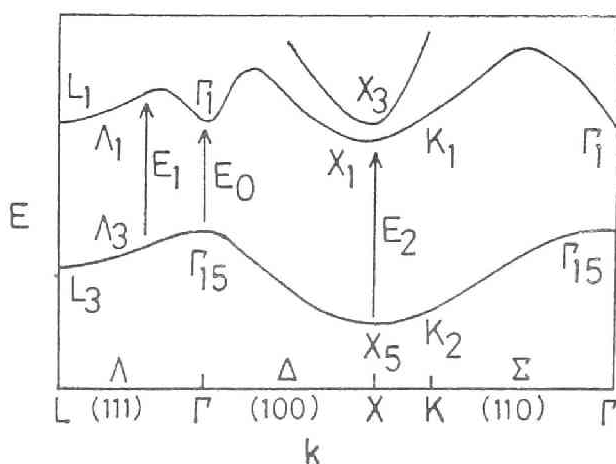


Fig.2.3 GaPの k 空間におけるエネルギーバンド構造¹⁰⁾。

2.5 間接型エネルギーギャップの温度依存性

間接遷移型のGaPでは吸収端近傍の吸収係数を $(h\nu\alpha)^{\frac{1}{2}}$ 対 $h\nu$ でプロットすることにより E_{g1} を得る。 E_{g1} を T に対してプロットした図をFig.2.4の四角プロットで示す。

GaPのエネルギーギャップの温度変化¹⁴⁾に対してPanish and Casey¹⁵⁾は $T(K)$ の関数としての経験的な式

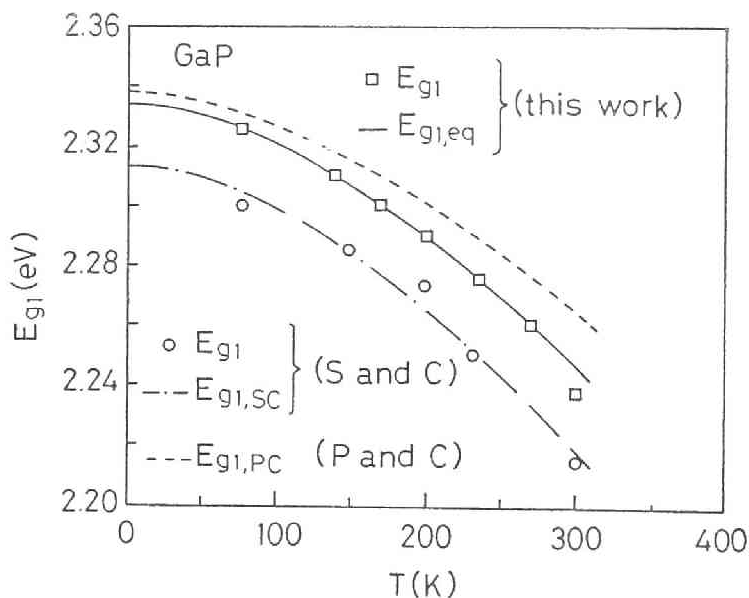


Fig.2.4 間接ギャップ E_{g1} の温度変化。四角プロットは本実験によって得たもの。丸プロットはSubashiev and Chalikyan⁸⁾による実験結果を示し、一点鎖線はそれを滑らかに結んだもの。実線は $E_{g1,eq}$ を、破線は $E_{g1,PC}$ をそれぞれ表す。

$$E_{g1,PC}(T) = 2.34 - 6.2 \times 10^{-4} T^2 (T + 460) \text{ [eV]}, \quad (2.4)$$

を与えている。ここで 460 (K) は Debye 温度に相当する。式 (2.4) に対する曲線を Fig. 2.4 の破線で示す。本実験のプロットは破線の値よりも若干小さいが同様の式をフィットすると Fig. 2.4 の実線のように表され

$$E_{g1,eq}(T) = 2.33 - 7.34 \times 10^{-4} T^2 (T + 460) \text{ [eV]}, \quad (2.5)$$

を得た。本実験の値が Panish and Casey¹⁵⁾が報告している値に比べて小さいのは、フォノン吸収による寄与の無視、不純物ドーピングによる効果、あるいは E_{g1} の決定法の違い*が原因として考えられる。^{15,16)} 実験結果は温度の上昇に伴って $\Gamma_{15} - X_1$ 間のエネルギー差がなめらかに減少することを示しており、Panish and Casey¹⁵⁾ は特に格子振動 (電子-フォノン相互作用) の寄与が E_{g1} の温度変化に対して大きいことを指摘している。参考のために Subashiev and Chalikyan⁸⁾ が求めた E_{g1} の値を Fig. 2.4 の丸プロットで示す。

2.6 “混成吸収バンド”の温度変化

試料 1100 ($N_D = 1.77 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) に対する種々の温度における“付加的吸収バンド”付近の波長 λ に対する吸収スペクトルを Fig. 2.5 に示す。これらのスペクトルは見やすいように縦軸方向に平行移動してある。電子の熱活性のために、300 K の $\lambda > 5 \mu\text{m}$ での吸収は主に X_1 バンド内自由キャリア吸収で、¹⁷⁾ Fig. 2.6 の矢印 2 の遷移に対応する。一方、77 K における $\lambda > 3.4 \mu\text{m}$ での吸収は主にドナーに存在する電子 (ドナー電子) の X_1 バンドへの直接遷移 ($D(1s) \rightarrow X_1$) に基づいており、^{4,18,19)} Fig. 2.6 における矢印 5 に対応する。Fig. 2.5 で見られるように、 $77 \leq T \leq 300 \text{ K}$ では $\lambda > 3.4 \mu\text{m}$ の領域で 2 つの吸収が重なっている。矢印 2, 5 に基づく吸収係数を α_{25} とすると、Fig. 2.5 からそれは $\alpha_{25} \propto \lambda^5$ に従うことがわかりこれを“長波長吸収成分”と呼ぶことにする。

Fig. 2.5 における破線は 77, 200 および 300 K での吸収 α_{25} を直線的に外挿したものである。 $\lambda = 3 \mu\text{m}$ 付近の“付加的吸収バンド”からこの外挿吸収を引き去り、残った吸収バンドを $h\nu$ に対してプロットしたものを Fig. 2.7 に示す。このようにして得られた温

* Panish and Casey¹⁵⁾ は E_{g1} をエクシトン吸収によって決めている。

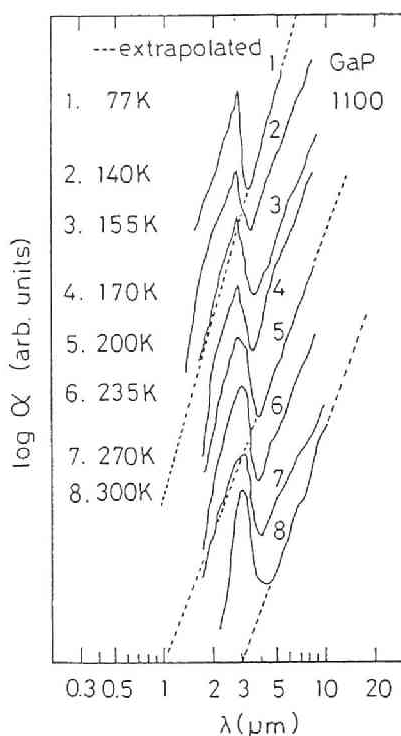


Fig.2.5 種々の温度におけるTeをドー
プした n 形 GaP ($N_D =$
 $1.77 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$) の “付加的
吸収バンド” 付近の波長に対
する吸収スペクトル。スペク
トルは縦軸方向に平行移動し
てあり、縦軸は任意目盛にな
っている。

度 T における吸収を “混成吸収バンド” あるいは $\alpha_t(T)$ バンドと呼ぶ。 $\alpha_t(T)$ バンドは3種の遷移吸収から合成されている。つまりFig.2.6 に示す $X_1 \rightarrow X_3$ 遷移¹⁾ (矢印1), $D(1s) \rightarrow X_3$ 遷移³⁾ (矢印3) および $D(1s) \rightarrow D(2p\pm)$ ²⁾ (矢印4) 遷移である。ここで $D(1s)$ はドナーの基底準位, $D(2p\pm)$ は X_3 バンド底の波動関数によって作られるドナーの励起準位である。それぞれの寄与の大きさは温度によって異なる。温度が高い

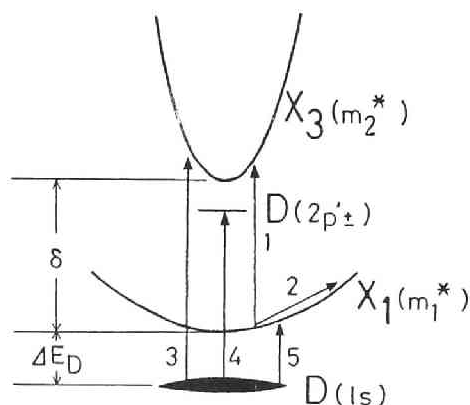


Fig.2.6 n 形GaP の “付加的吸収
バンド” 付近で考えられる5
つの可能な遷移を表す模式図。
下方のバンドを X_1 バンド, 上
方のバンドを X_3 バンドと呼
び、それぞれの有効質量が
 m_1^* および m_2^* である。

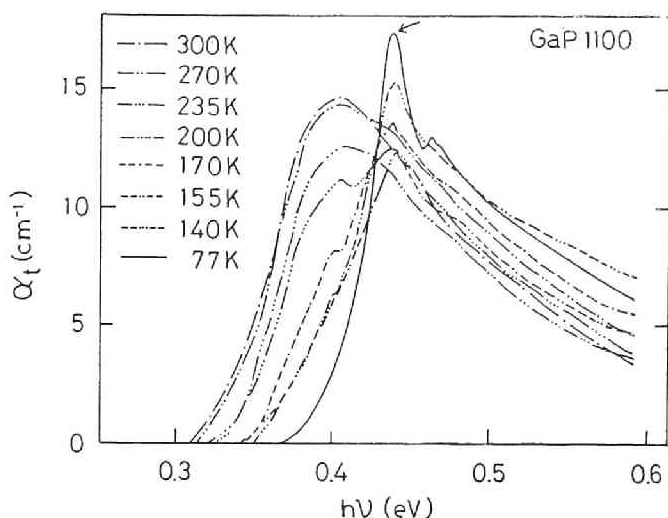


Fig.2.7 “長波長吸収成分”を補正した $\alpha_t(T)$ バンドの温度変化。
77Kでのこのバンドを特に $\alpha_t(77)$ バンドと呼ぶ。矢印は本文
参照。

ときには $X_1 \rightarrow X_3$ 遷移の寄与が大きく、低いときには $D(1s) \rightarrow D(2p'_{\pm}) \cdot X_3^*$ 遷移の寄与が大きい。なぜなら温度が高くなる程電子はドナー準位から X_1 バンドへ活性化されるからである。したがって $\alpha_t(T)$ バンドは温度の上昇に伴って低エネルギー側に移り、バンドの形が大きく変化する。

種々の温度における $\alpha_t(T)$ バンドのうち、77 Kにおける $\alpha_t(77)$ バンドはドナー電子の $D(1s) \rightarrow D(2p'_{\pm}) \cdot X_3$ 遷移のみから生じている。なぜなら、ほとんどすべての電子はこの温度ではドナーに存在しているからである。フェルミ統計に基づく** 77Kでの伝導帯とドナー準位の電子密度の比 $n_c(77)/n_D(77)$ は 8.1×10^{-3} に過ぎない。このようなドナー電子の遷移から生じる吸収バンドを以後“ドナー電子吸収バンド”あるいは α_D バンドと呼ぶ。なおFig.2.7の矢印で示した鋭い吸収バンドが $D(1s) \rightarrow D(2p'_{\pm})$ の励起吸収に対応している。²⁾

* $D(1s) \rightarrow D(2p'_{\pm}) \cdot X_3$ は $D(1s) \rightarrow D(2p'_{\pm})$ と $D(1s) \rightarrow X_3$ の合成を表す。

** 中性条件式を $n_c = N_D - n_D$ とし、 n_c の計算には放物型伝導帯の状態密度分布(式(3.7))とフェルミ関数を用いた(式(3.12)参照)。また、 $n_D = N_D / (1 + g_D \exp\{(E_D - E_F)/kT\})$ を用い、 $g_D = 1/2$ とした。ドナー準位 E_D の活性化エネルギー($E_C - E_D$)には式(3.9)を用いた。

2.7 “X₁ - X₃ 吸収バンド” の分離

2.7.1 理論曲線フィッティング

種々の温度におけるX₁ → X₃ 遷移による吸収バンド (“X₁ - X₃ 吸収バンド”あるいはα₁(T)バンドと呼ぶ)を得るためにはα_t(T)バンドからその温度における “ドナー電子吸収バンド” α_D(T)を差し引けば良い。 “ドナー電子吸収バンド”は77 Kではα_t(77)で与えられる。温度変化に基づくドナー状態のエネルギー拡がりがありすぎないため、温度の変化によってα_t(77)バンドの形は大きく変化しないと考えられる。したがってα_D(T)バンドはF_D(T) α_t(77)と近似することができる。F_D(T)の意味は、後で詳述するように、ドナー電子の濃度と吸収断面積の両方の温度変化に関する数係数である。したがって

$$\begin{aligned}\alpha_1(T) &= \alpha_t(T) - \alpha_D(T) \\ &= \alpha_t(T) - F_D(T) \alpha_t(77),\end{aligned}\tag{2.6}$$

と書ける。主にドナー電子の熱活性のためにF_DはT>77KではTの上昇と共に1より小さくなり、その値は “X₁ - X₃ 吸収バンド” に対する理論曲線が実験結果から分離したα₁(T)

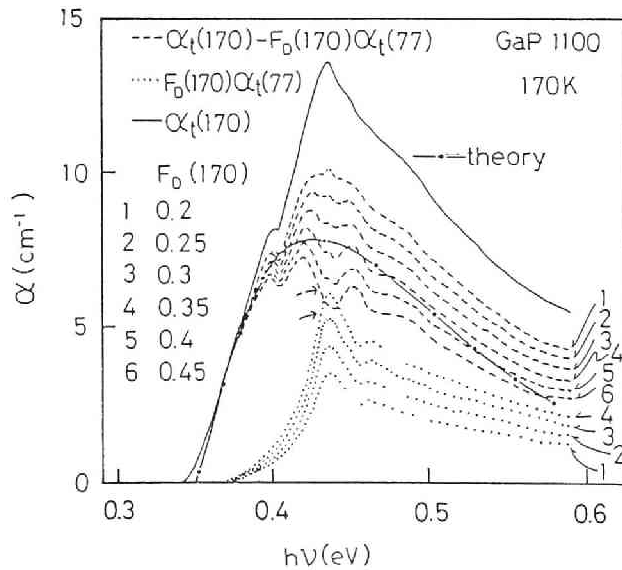


Fig.2.8 170 Kにおけるα_t(170)バンドからの種々のF_D(170)の値に対するF_D(170)α_t(77)バンドの一連の引き去り補正: α₁(170) = α_t(170) - F_D(170)α_t(77)。引き去るバンド(点線)をα_Dバンド, 引き去り後残ったバンド(破線)をα₁バンドと呼ぶ。α_Dバンドの5,6は省略した。矢印は本文参照。

バンドに良くフィットするように経験的に決めることができる。Fig.2.8 は、一例として 170 K での $\alpha_t(170)$ バンドから $F_D(170)$ の種々の値に対して式 (2.6) に従って $F_D(170)$ $\alpha_t(77)$ バンド (点線) を引き去る様子を示している。

$\alpha_1(170)$ バンド (破線) に見られる破線矢印で示した窪みは、Fig.2.8 の $F_D(170)$ $\alpha_t(77)$ バンドに見られる実線矢印で示した鋭いピーク部分の引き去りに対応している。この窪みが分離された $\alpha_1(T)$ バンドに現れることは、Fig.2.7 の 77 K における $\alpha_t(77)$ バンドに現れる $D(1s) \rightarrow D(2p_{\pm})$ 遷移に基づく鋭いピークが寿命広がり (lifetime broadening)* のために実際には温度上昇に伴って徐々に広がっていくことを示している。²⁾ 窪みに対する原因がこのように推測できるので、以後 $\alpha_1(T)$ バンドに対する理論曲線フィッティングにおいてはこの窪みを無視することにする。結果として、170K では理論曲線 (一点鎖線で示す) が良くフィットする $\alpha_1(170)$ バンドは $F_D(170) = 0.35$ に対する曲線であることがわかった。他の温度に対しても同様の過程によって $F_D(T)$ の値を決めることができ、その結果を次節で示す。

なお、 $D(1s) \rightarrow D(2p_{\pm})$ の鋭い吸収ピークの寿命広がりを考慮して、 $\alpha_1(T)$ バンドの窪みをなくすことができる。このような 2 次的な補正をした $\alpha_1(T)$ バンドに理論曲線フィッティングを行って得られる結果は、2 次補正を行わない場合の結果に比べてその差異は僅かであり、全体の結論を変えるまでに到らないことを確認した。

X_1 バンドに存在する電子の $X_1 \rightarrow X_3$ 直接遷移に基づく温度 T での理論吸収係数 α_1 は次式のように表される。^{9,20)}

$$\alpha_1(h\nu, T) = A n_c \frac{(h\nu - \delta)^{3/2}}{(kT)^{3/2} h\nu} \exp \left(-\frac{m_2^*/m_1^*}{1 - m_2^*/m_1^*} \frac{h\nu - \delta}{kT} \right), \quad (2.7 a)$$

$$A = \frac{8 e^2 \sqrt{\pi} h m_1^* \left(\frac{m_2^*/m_1^*}{1 - m_2^*/m_1^*} \right)^{5/2}}{n_1 c m_0^2} A_{13}^2. \quad (2.7 b)$$

* $D(2p_{\pm})$ へ遷移した電子が X_1 バンドへ緩和することによって $T > 77$ K では寿命が短くなり、 $D(2p_{\pm})$ のエネルギーが広がる。そのために $D(1s) \rightarrow D(2p_{\pm})$ の吸収バンドの幅が広がる。

ここで n_C は X_1 バンドに存在する電子の濃度, A_{13}^2 は振動子強度であり, 他の記号は通常用いられる意味を表す。 δ , m_2^*/m_1^* および An_C を調整パラメータとし, 種々の $F_D(T)$ の値を用いて補正した $\alpha_1(T)$ バンドの実験曲線に式 (2.7) の理論曲線をフィッ

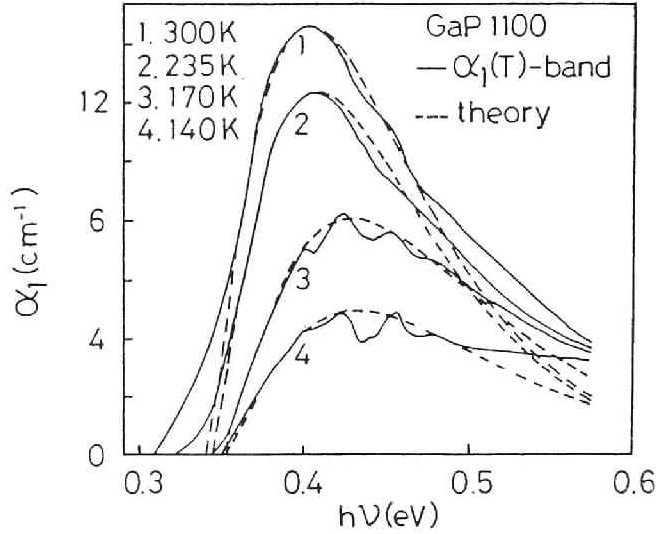


Fig.2.9 種々の温度における $\alpha_1(T)$ バンドと最も良くフィットした理論吸収曲線。1) $F_D = 0.02$, 2) 0.06 , 3) 0.35 , 4) 0.65 。 $\alpha_1(T)$ バンドのピークエネルギーによって δ と m_2^*/m_1^* の組が決まるので, その組を系統的に変えてフィットする。

トする。 Fig.2.9 はいくつかの温度における $\alpha_1(T)$ バンドと最も良くフィットした理論曲線を示している。温度上昇につれてドナー電子の活性化のために α_1 バンドの大きさは増大する。このとき α_D バンドの大きさは減少する。

今, 式 (2.7 a) を書き直すと

$$\ln \frac{\alpha_1(kT)^{3/2} h\nu}{(h\nu - \delta)^{3/2}} + \ln \frac{1}{An_C} = \frac{-m_2^*/m_1^*}{1 - m_2^*/m_1^*} \frac{h\nu - \delta}{kT} \quad , \quad (2.8)$$

となる。この式は横軸 X , 縦軸 Y を

$$X = \frac{h\nu - \delta}{kT} \quad , \quad (2.9)$$

$$Y = \ln \frac{\alpha_1(kT)^{3/2} h\nu}{(h\nu - \delta)^{3/2}} + \ln \frac{1}{An_C} \quad , \quad (2.10)$$

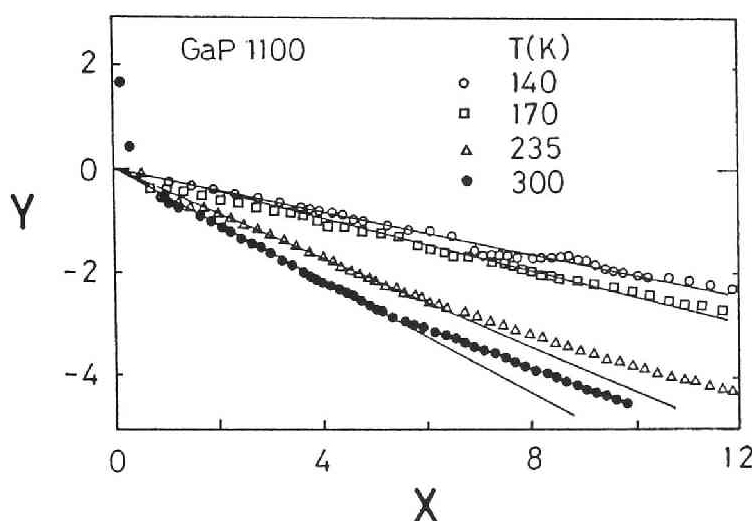


Fig.2.10 $\alpha_1(T)$ バンド(Fig.2.9) から再プロットした線型化プロット。
XとYは式(2.9)と(2.10)で表される。

のように取れば、傾きが $-M = -(m_2^*/m_1^*) / (1 - m_2^*/m_1^*)$ で座標原点を通過する直線を表している。Fig.2.10 はこのような座標の変換をすることによってFig.2.9 に示した $\alpha_1(T)$ バンドを再プロットしたものである。ただしこのとき式(2.9)および(2.10)における δ と An_C の値には上で述べたフィッティングによって決めた値を用いている。このようなプロットはある領域でよく直線に乗っており、その傾き $-M$ の値から求めた有効質量比の値は、前述の経験的なフィッティングによって決めた m_2^*/m_1^* の値と良く一致することが確認できた。このようなプロットの直線近似が最も良い条件を見出すことによって F_D 値や δ と m_2^*/m_1^* の組を繰返し法で最終決定した(付録-C)。

ここで α_1 バンドおよび α_D バンドの吸収断面積 σ_1 および σ_D について少し触れる。両者の代表値としてのピーク吸収断面積は

$$\sigma_{1p}(T) = \alpha_{1p}(T) / n_C(T), \quad (2.11)$$

$$\sigma_{Dp}(T) = \alpha_{Dp}(T) / n_D(T), \quad (2.12)$$

のように定義され、 $\alpha_{1p}(T)$ および $\alpha_{Dp}(T)$ は $\alpha_1(h\nu)$ および $\alpha_D(h\nu)$ バンドの各温度におけるピーク値である。これらの値は分離後の α_1 および α_D バンドによって得ることができる。 $n_C(T)$ および $n_D(T)$ はフェルミ統計によって計算できる。Fig.2.11 は σ_{1p} お

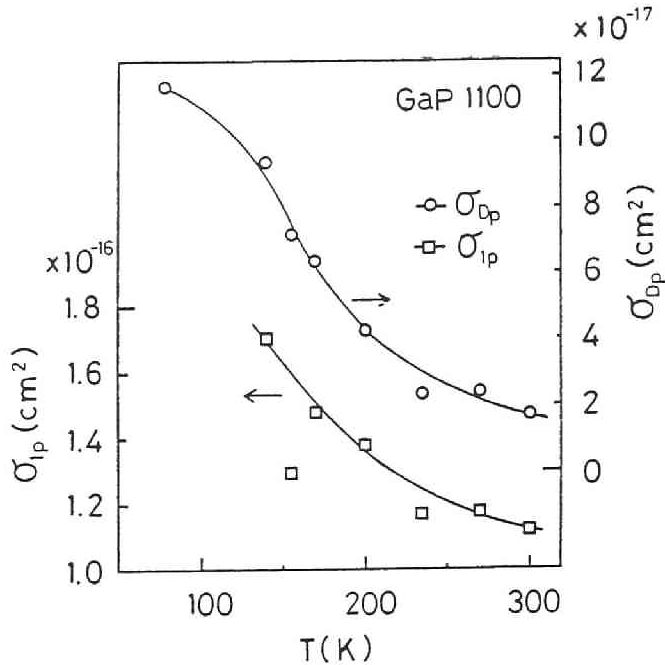


Fig.2.11 $\alpha_1(T)$ および $\alpha_D(T)$ バンドのピーク吸収断面積 σ_{Ip} および σ_{Dp} 対 T のプロット。

および σ_{Dp} を T に対してプロットした図である。共に温度上昇に伴って減少し、これらは、 $1/T$ に対してプロットすることによって、 $T \geq 140\text{K}$ では $1/T$ に従うことがわかった。 σ_{Ip} の減少の原因は主に後述する m_2^*/m_1^* の増大にあり、温度変化に伴う X_1 バンドでの電子のエネルギー分布の効果は小さい。また A_{13}^2 も温度上昇につれて減少するが、これも σ_{Ip} の減少の原因の一部である。 σ_{Dp} の減少は m_2^*/m_1^* の温度変化と関係すると考えられる。

2.7.2 補正係数 $F_D(T)$ および $\eta(T)$ の物理的意味

前節で決定した F_D を T に対してプロットしたものを Fig.2.12 に示す。係数 $F_D(T)$ は式 (2.6) より

$$F_D(T) = \frac{\alpha_D(T)}{\alpha_t(77)}, \quad (2.13)$$

のように定義される。77 K での $\alpha_t(77)$ バンドはドナー電子のみによって生じているので $\alpha_t(77) = \alpha_D(77)$ とすることができる。したがって式 (2.13) を吸収バンドのピークで考え、式 (2.12) を使うと次のように書き直すことができる。

$$F_D(T) = \frac{\alpha_{Dp}(T)}{\alpha_{Dp}(77)} = \frac{n_D(T)}{n_D(77)} \frac{\sigma_{Dp}(T)}{\sigma_{Dp}(77)} . \quad (2.14)$$

ここで

$$R_D(T) = n_D(T) / n_D(77) , \quad (2.15)$$

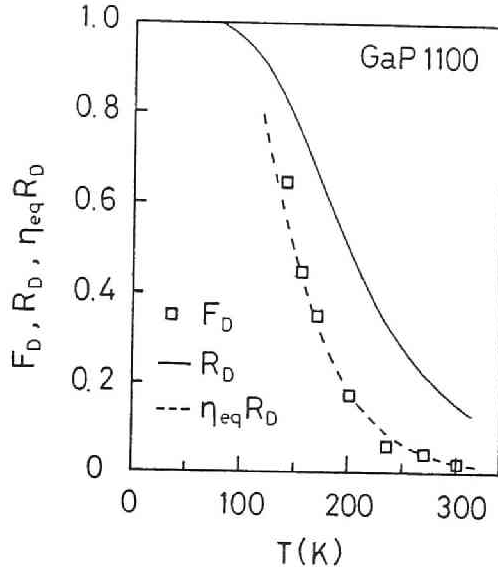


Fig.2.12 係数 F_D 対 T のプロットおよび R_D 対 T の曲線。破線は $\eta_{eq} R_D$ の積を表し、 η_{eq} にはFig.2.13 aに示した曲線を用いた。

と定義するとその値はフェルミ統計によって求めることができる。Fig.2.12 には R_D 対 T の曲線も示した。 $F_D(T)$ と $R_D(T)$ が一致しない結果から、 F_D の温度依存性には電子分布に関する $R_D(T)$ の他に吸収断面積 σ_{Dp} の温度変化が含まれていることがわかる。

そこで係数 η を

$$\eta(T) = \sigma_{Dp}(T) / \sigma_{Dp}(77) , \quad (2.16)$$

のように定義すると $F_D(T)$ は次式のように表される。

$$F_D(T) = R_D(T) \eta(T) . \quad (2.17)$$

ドナー濃度のわかっているいくつかの試料に対して引き去り補正とフィッティングによって $F_D(T)$ を求め、フェルミ統計によって求めた $R_D(T)$ との値を使って $\eta(T) = F_D(T) / R_D(T)$ によって $\eta(T)$ を計算してみた。それをプロットしたのがFig.2.13aの種々の

プロットである。ドナー濃度の違いによらず、そればかりではなく照射によって約 $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ もの電子補償欠陥を導入した試料^{*}に対しても η 対 T のプロットは同一曲線上に乗っていることがわかる。

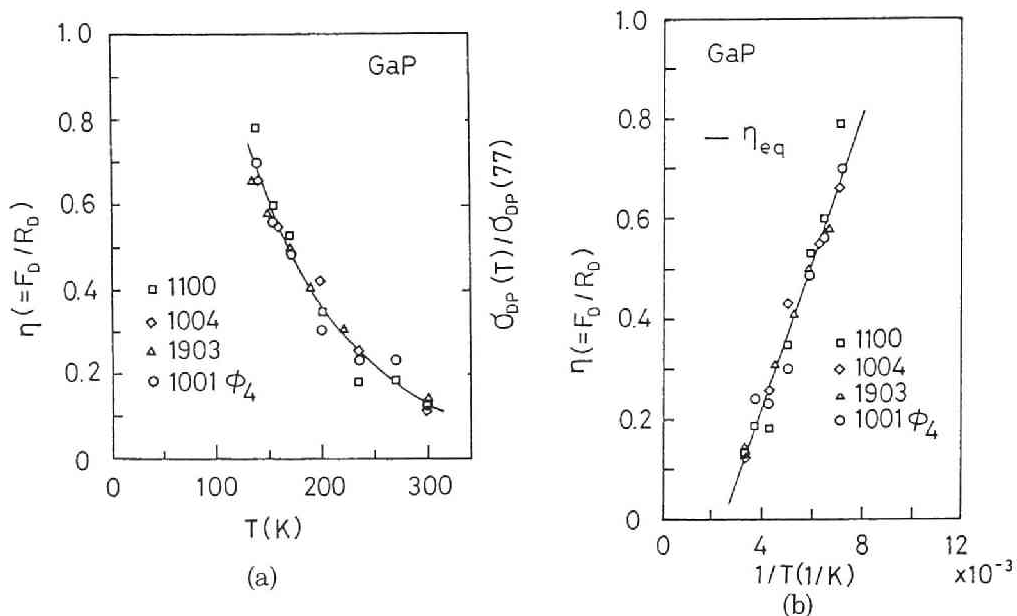


Fig.2.13 種々の試料に対する a) η 対 T および b) η 対 $1/T$ のプロット。

□試料 1100 ($N_D = 1.77 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), ◇試料 1004 ($N_D = 8.68 \times 10^{17}$), △試料 1903 ($N_D = 2.08 \times 10^{18}$), ○試料 1001 ϕ_4 ($N_D = 9.26 \times 10^{17}$, ただし試料 1001 ϕ_4 は 10 MeV の電子線を $6.1 \times 10^{16} \text{ el./cm}^2$ 照射し, 電子補償欠陥が $6.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 導入されている)。実線は実験式 (2.18) を表す。

η の温度依存性を決めるために Fig. 2.13 a の各試料の η を $1/T$ に対してプロットしてみたのが Fig.2.13 b である。どのプロットもよく 1 つの直線に乗っていることがわかり、その直線の式は $T \geq 140 \text{ K}$ で

$$\eta_{eq}(T) = -0.352 + 1.45 \times 10^2 \frac{1}{T}, \quad (2.18)$$

と表された。なお、Fig.2.13 a の実線はこの式によって表された曲線である。 η の T 依存

* 照射試料 1001 ϕ_4 については第 4 および 5 章で述べる。

性の根本原因は式(2.16)からわかるように $\eta_D(T)$ にある。式(2.18)で表される $\eta_{eq}(T)$ は重要な意味を持っている。それは、このようにして決めた $\eta_{eq}(T)$ 曲線を使えば、今後多くの試料に対して式(2.6)で表される引き去り補正を行うとき、2.7.1節で述べたような経験的な試行錯誤法を繰り返す必要がなくなることである。式(2.18)で表される $\eta_{eq}(T)$ と Fig.2.12 に示した $R_D(T)$ とを用いて式(2.17)で計算した $\eta_{eq} R_D$ 曲線を Fig.2.12 の破線で示す。この破線は $F_D(T)$ のプロットを良く再現している。

2.8 X_1 および X_3 バンドの温度変化

2.8.1 $X_1 - X_3$ 分離エネルギーの温度依存性

Fig.2.9 の理論曲線フィッティングによって求めた $X_1 - X_3$ 分離エネルギー δ の値を温度に対してプロットしたのが Fig.2.14 である。同図には m_2^*/m_1^* もプロットしてある。温度上昇につれて δ は減少し、 m_2^*/m_1^* は増大することがわかる。 δ の温度変化は Fig.2.

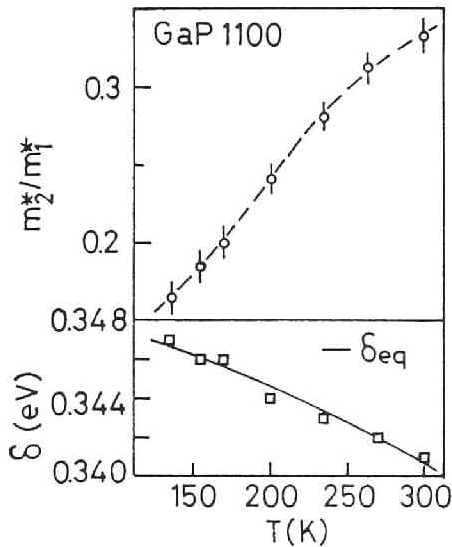


Fig.2.14 X_1 および X_3 バンドの分離エネルギー δ ，および有効質量比 m_2^*/m_1^* の温度変化。実線で示した曲線は実験式(2.22)を表す。

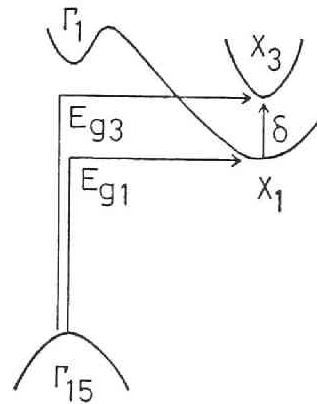


Fig.2.15 GaP の $E-k$ 空間における 2 つの間接遷移。

15 に模式的に示したような $\Gamma_{15}-X_1$ および $\Gamma_{15}-X_3$ 間の間接ギャップ $E_{g1}(T)$ および $E_{g3}(T)$ の温度変化によって説明することができる。一般に、エネルギーギャップ E_g の温度変化は、格子振動 (vib) と格子膨張 (exp) の 2 つの寄与によって記述され、次式のよう
に表される。¹⁴⁾

$$\frac{d E_g}{d T} = \left. \frac{d E_g}{d T} \right|_{\text{vib}} + \left. \frac{d E_g}{d T} \right|_{\text{exp}} \quad (2.19)$$

$d E_g / d T$ は相互作用定数 (coupling constant) と関係し、相互作用定数と移動度との関係式を用いると、それぞれの項の温度変化は簡単に次のように書き直すことができる。²¹⁾

$$\left. \frac{d E_g}{d T} \right|_{\text{vib}} = -B_v \left(\frac{1}{\mu_c (m_c^*)^{3/2}} + \frac{1}{\mu_v (m_v^*)^{3/2}} \right) \quad (2.20)$$

$$\left. \frac{d E_g}{d T} \right|_{\text{exp}} = -B_e \beta_v \left(\frac{1}{\mu_c^{1/2} (m_c^*)^{5/4}} + \frac{1}{\mu_v^{1/2} (m_v^*)^{5/4}} \right) \quad (2.21)$$

ここで B_v および B_e は正の定数、 β_v は体積膨張率、 m_c^* および m_v^* はそれぞれ伝導帯底および価電子帯頂上の有効質量である。 μ_i ($i = c, v$) は電子および正孔に対する移動度である。移動度自体に温度依存性があるために、これらの式は E_g の温度変化を完全に記述するものではないが、「有効質量 m_i^* が小さい程、 $|d E_g / d T|_{\text{vib}}$ および $|d E_g / d T|_{\text{exp}}$ のいずれも大きい」ということを明瞭に表している。²¹⁾

このような関係を $m_1^* > m_2^*$ であることがわかっている GaP について適用してみると、温度上昇に伴って Fig.2.15 に示したギャップ E_{g3} はギャップ E_{g1} よりも速く減少する。

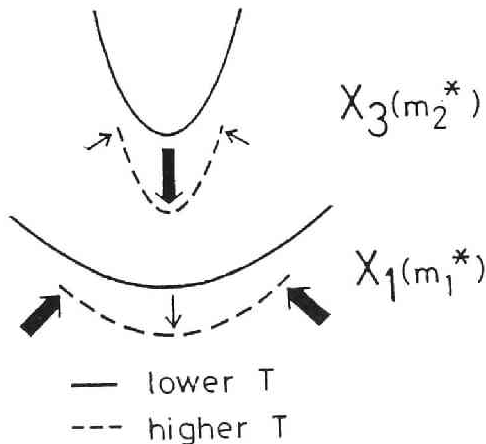


Fig.2.16 温度上昇に伴う X_1 バンドおよび X_3 バンドのエネルギー移動およびそれらの上方向への湾曲の変化を説明するための模式図。太い矢印は大きな変化、細い矢印は小さな変化を表す。

言い換えると、小さい方の質量 m_2^* を持つ X_3 バンドが大きい方の質量 m_1^* を持つ X_1 バンドより速く価電子帯に向って低下することがわかる。このような状況を Fig.2.16 で模式的に説明した。よって $X_1 - X_3$ 間のエネルギー差である δ が温度上昇に従って減少する実験結果が説明できた。

一方、2.5 節で述べたように Panish and Casey¹⁵⁾ は $E_{g1}(T)$ に対する実験式 (2.4) を与えている。本実験によって得た $E_{g1}(T)$ も式 (2.5) で表されるように同型の式で与えられる。もし $E_{g3}(T)$ についてもこのような形式が適用されるとすれば、 $E_{g3}(T) - E_{g1}(T)$ に相当する $\delta(T)$ も同様の形式で表されるはずである。Fig.2.14 の実線が δ 対 T の実験プロット (□) にフィットさせたそのような曲線で、次のように表現できる。

$$\delta_{eq}(T) = 0.349 - 6.83 \times 10^{-5} T^2 / (T + 460) \quad [\text{eV}], \quad (2.22)$$

ここで 0.349 eV は 0 K での δ の値である。

式 (2.5) で表される $E_{g1, eq}(T)$ および式 (2.22) で表される $\delta_{eq}(T)$ を合せると E_{g3} の温度変化を得ることができる。すなわち、

$$E_{g3, eq}(T) = 2.679 - 8.023 \times 10^{-4} T^2 / (T + 460) \quad [\text{eV}], \quad (2.23)$$

と表現できる。 $E_{g3, eq}(T)$ に対する係数 8.023×10^{-4} は $E_{g1, eq}(T)$ に対する係数 7.34×10^{-4} より 9% 程大きいことがわかった。

2.8.2 有効質量とバンドの湾曲の変化

X_1 および X_3 バンドの有効質量比 m_2^*/m_1^* は Fig.2.14 に示したように温度上昇につれて増大する。このような結果は分離したバンドの k 空間における湾曲の温度変化によって説明できる。格子振動²²⁾や格子膨張²³⁾に基づく有効質量 m^* の理論的な温度変化は一般に次のように与えられる。

$$dm^*/dT < 0. \quad (2.24)$$

この理論的な結論を GaP の X_1 および X_3 バンドに適用すると

$$dm_1^*/dT < 0, \quad dm_2^*/dT < 0, \quad (2.25)$$

である。一方、本実験で得た結果からは、Fig.2.14 で明らかなように次の不等式が成

立する。

$$\frac{d(m_2^*/m_1^*)}{dT} = \frac{m_1^* dm_2^*/dT - m_2^* dm_1^*/dT}{(m_1^*)^2} > 0 . \quad (2.26)$$

よって次式が得られる。

$$\frac{dm_2^*}{dT} > \frac{m_2^*}{m_1^*} \frac{dm_1^*}{dT} . \quad (2.27)$$

さらに本実験の結果により

$$m_1^* > m_2^* > 0 , \quad (2.28)$$

がわかっている。

上の3つの不等式(2.25), (2.27)および(2.28)から

$$\frac{dm_2^*/dT}{dm_1^*/dT} < \frac{m_2^*}{m_1^*} < 1 , \quad (2.29)$$

を得, 結果として

$$-\frac{dm_2^*}{dT} < -\frac{dm_1^*}{dT} , \quad (2.30)$$

が成り立つ。この結果は次のことを意味している。X₁ バンドおよびX₃ バンド共に温度上昇によってその上方への湾曲が鋭くなる。なぜなら式(2.25)からわかるようにm₁^{*}もm₂^{*}も小さくなるからである。また式(2.30)からわかるようにより大きな質量m₁^{*}を有するX₁ バンドは, より小さな質量m₂^{*}を有するX₃ バンドに比べて, 温度上昇に対してより大きなバンドの湾曲の変化率を持つ。このようなバンドの湾曲の温度変化をバンドのエネルギー移動(以下, エネルギー位置の変化を意味する)と共にFig.2.16 で模式的に説明した。

2.9 まとめ

ドナー不純物を十分に低濃度にドーピングしたGaP単結晶の光学的性質を調べ, バンド構造との対応関係を説明した。またバンド構造の真性的な温度変化を明らかにした。これは後の章で述べる高濃度に不純物をドーピングした試料や照射欠陥を導入した試料におけるδや

m_2^*/m_1^* の異常な温度依存性を外因性のものであると判断するための基準を与えることになる。以下にこの章で得られた主な結論を列挙する。

間接ギャップは温度上昇につれて単調に減少し

$$E_{g1,eq} = 2.33 - 7.34 \times 10^{-4} T^2 / (T + 460) \quad [\text{eV}],$$

の型の実験式を得た。

“付加的吸収バンド”から“長波長吸収成分”を補正して“混成吸収バンド”を得た。

$X_1 \rightarrow X_3$ 遷移に基づく $\alpha_1(T)$ バンドは

$$\begin{aligned} \alpha_1(T) &= \alpha_t(T) - \alpha_D(T) \\ &= \alpha_t(T) - F_D(T) \alpha_t(77), \end{aligned}$$

のように $\alpha_t(T)$ バンドから $\alpha_D(T)$ バンドを引き去り補正することによって得た。この時、係数 $F_D(T)$ は補正した $\alpha_1(T)$ バンドに理論吸収曲線が良くフィットするように決めた。またこのフィッティングによって δ や m_2^*/m_1^* の温度変化を得た。 $\alpha_t(T)$ バンドの形は温度の上昇につれて激しく変化し、低エネルギー側に移動する。それはドナー電子の熱的活性化に伴い、高エネルギー成分の $\alpha_D(T)$ バンドが減少し、低エネルギー成分の $\alpha_1(T)$ バンドが増大するためである。

$F_D(T)$ は温度上昇につれて減少するが、その変化には電子濃度比 $R_D(T)$ とピーク吸収断面積 $\sigma_{Dp}(T)$ の減少が原因している。また $F_D(T)$ は

$$\begin{aligned} F_D(T) &= R_D(T) \eta(T) \\ &= \frac{n_D(T)}{n_D(77)} \frac{\sigma_{Dp}(T)}{\sigma_{Dp}(77)}, \end{aligned}$$

のようにも定義される量である。この内 $\eta(T) = \sigma_{Dp}(T) / \sigma_{Dp}(77)$ の温度依存性は、ドナー濃度の違いや欠陥の有無にかかわらず

$$\eta_{eq}(T) = -0.352 + 1.45 \times 10^2 / T,$$

のように表されることがわかった。つまり、今後どのような試料に対しても電子統計によ

って $R_D(T)$ 値を計算すれば、この η_{eq} を使って試行錯誤なしで $F_D(T)$ 値を決めることができる。

温度上昇に伴って δ すなわち $X_1 - X_3$ 間分離エネルギーは

$$\delta_{eq}(T) = 0.349 - 6.83 \times 10^{-5} T^2 / (T + 460) \quad [\text{eV}],$$

に従って単調に減少した。この温度依存性は間接ギャップ $E_{g1}(\Gamma_{15} - X_1)$ および $E_{g3}(\Gamma_{15} - X_3)$ の温度変化で説明できる。すなわち、より小さい有効質量 m_2^* を有する X_3 バンドがより大きな m_1^* を有する X_1 バンドより速く価電子帯に近づくためである。

m_2^*/m_1^* は温度上昇によって増大した。この結果; $d(m_2^*/m_1^*)/dT > 0$ から $-d m_2^*/dT < -d m_1^*/dT$ が導かれ、次のように結論できる。より大きな有効質量 m_1^* を有する X_1 バンドはより小さな m_2^* を有する X_3 バンドより温度上昇に伴うバンドの上方への湾曲の変化率が大きい。

以上の研究成果の重要な点は次のようである。補正係数 $F_D(T)$ や $\eta(T)$ を定義し、理論曲線のフィッティングによって種々の温度で“ $X_1 - X_3$ 吸収バンド”と“ドナー電子吸収バンド”を初めて分離した。さらに前者の温度変化と理論式の適用によって分離エネルギー δ と有効質量比 m_2^*/m_1^* の温度変化を初めて明らかにした。この結果を X_1 および X_3 バンドの温度変化に伴う真性的なエネルギー移動と湾曲の変化で説明することができた。GaP や GaAsP などの高温素子としての応用を考えるとときには δ や m_2^*/m_1^* の温度依存性は E_{g1} と共に重要になってくる。

またこの章の成果は次章以降で扱う不純物ドーブ効果や照射効果を考察する上の基準となる位置づけをもっている。

ここで決定された一般的な補正係数 $\eta_{eq}(T)$ は今後種々のドーブ試料や照射試料の分離補正における迅速化を図る上で重要である。

付 録

A. 外捜反射率 $R_L(h\nu)$ の導出 (クラマースークロニヒ解析)²⁴⁾

吸収端より高エネルギー側で実測した反射率 $R(h\nu)$ から、吸収端以下における反射率スペクトル $R_L(h\nu)$ を求めるためにクラマースークロニヒ解析 (K-K 解析) を用いた。

実測した 300 K での GaP の $R(h\nu)$ を Fig. 2A-1 の上図実線で示す。 R スペクトルには E_1 ピーク (3.7 eV) と E_2 ピーク (5.3 eV) が観測され、そのピークの値はそれぞれ 0.525 と 0.65 である。 K - K 解析によって種々の光学定数を求めるために、低エネルギー側と高エネルギー側で外挿反射率 R_L と R_H をそれぞれ使う。ここでは低エネルギー側で

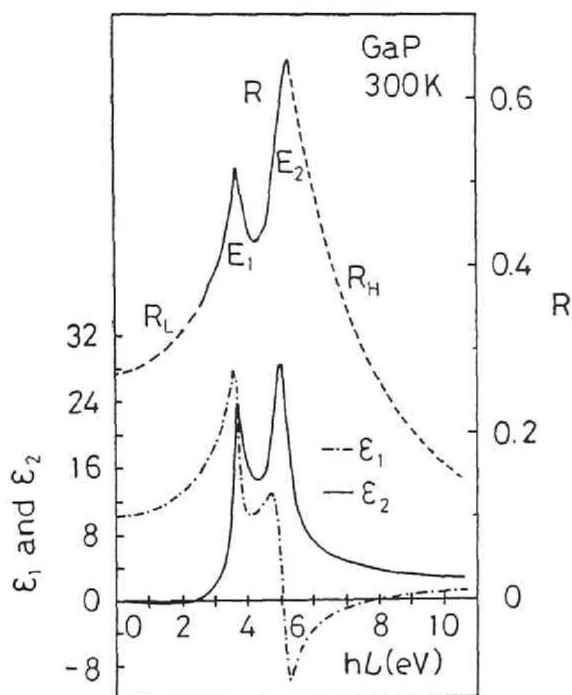


Fig. 2A-1 反射率スペクトル R と外挿反射率曲線 R_L , R_H 。 R_L は 2.5 eV から描いてある。
下図は K - K 解析によって得た ϵ_1 および ϵ_2 スペクトル。

高エネルギー側で外挿反射率 R_L と R_H をそれぞれ使う。ここでは低エネルギー側で

$$R_L = a(h\nu)^{\beta} + R_0, \quad (h\nu < 2.5 \text{ eV}), \quad (2A-1)$$

高エネルギー側では

$$R_H = b(h\nu)^{-\gamma}, \quad (h\nu > 5.4 \text{ eV}), \quad (2A-2)$$

のような関数を使った。この解析によって複素屈折率 $n_1 + ik_2$ および複素誘電率 $\epsilon_1 + i\epsilon_2$ が求まり、また吸収係数は $\alpha_K = 4\pi k_2 / \lambda$ で決めることができる。

以上のような解析を実行することによって式(2A-1), (2A-2)におけるパラメータ a , β , R_0 , b および r を経験的に決めることができる。この決定に際して2つの条件を設定した。1つはK-K解析によって得た ε_2 スペクトルが良い形を示すことである。もう1つはK-K解析によって得た $\alpha_K(h\nu)$ と、実測した T_r と式(2A-1)によって与えられる R_L を使って式(2.1)を用いて計算した $\alpha(h\nu)$ の値が一致することである。したがって上記のパラメータの種々の組み合わせに対してこれらの条件を満足するまでK-K解析を繰り返した。この過程をFig. 2A-2 にフローチャートで示す。このような条件を満足するパラメータの値は、 $a = 0.01403$, $\beta = 1.8$, $R_0 = 0.275$, $b = 25.82$ そして $r = 2.2$ であった。

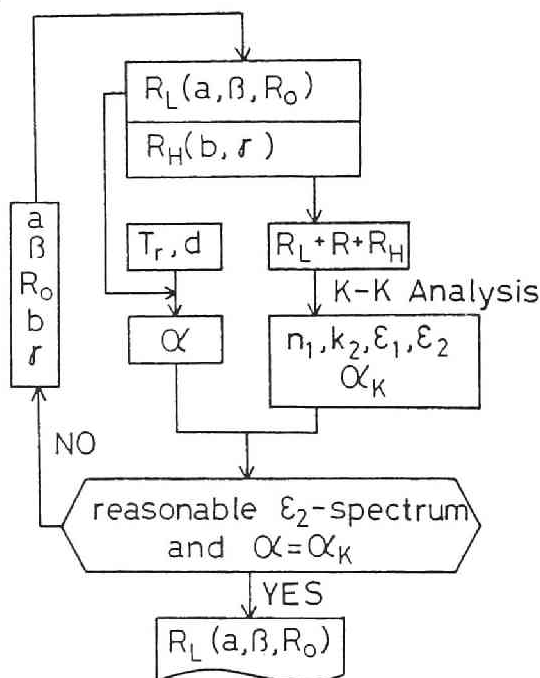


Fig. 2A-2 K-K解析によって $R_L(a, \beta, R_0)$ と $R_H(b, r)$ を決定するためのフローチャート。

よって式(2A-1), (2A-2)における R_L と R_H は次のように表される。

$$\begin{aligned}
 R_L &= 0.01403 (h\nu)^{1.8} + 0.275, & (h\nu < 2.5 \text{ eV}), \\
 R_H &= 25.82 (h\nu)^{-2.2}, & (h\nu > 5.4 \text{ eV}).
 \end{aligned}
 \tag{2A-3}$$

これらはFig.2A-1 の上図に破線で示した。K-K解析の結果得られた ε_1 と ε_2 スペクト

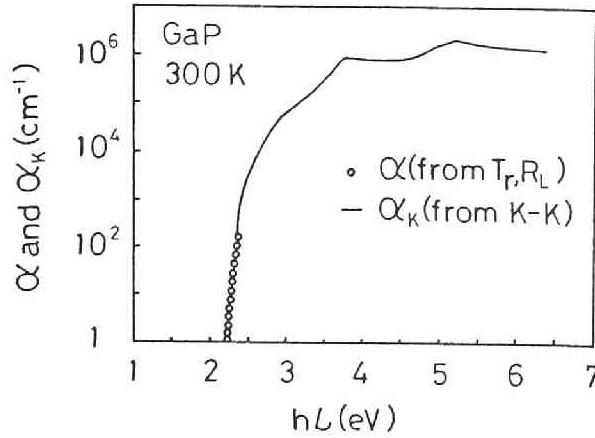


Fig. 2A-3 T_r と R_L から計算した α のプロットおよびK-K解析によって計算した α_K 曲線。

ルはFig.2A-1の下図に示し、 α_K と α スペクトルをFig.2A-3 に示す。

B. 温度依存を考慮した反射率 $R_L(h\nu, T)$ の近似

反射率 R は $k_2^2 \ll 1$ の条件のもとでは次式のように n_1 と関係している。

$$R = \frac{(n_1 - 1)^2}{(n_1 + 1)^2} \quad (2A-4)$$

今 $h\nu \rightarrow 0$ における屈折率を n_{10} とすると、300 Kでのその値は式(2A-4)で $R_0 = 0.275$ を代入することによって求まり、 $n_{10}(300) = 3.205$ となる。 n_{10} は T に対してほぼ直線的に増加する関係があり、Pikhtin and Yoskov²⁵⁾によると $dn_{10}/dT = 1.045 \times 10^{-4} (K^{-1})$ である。この値と $n_{10}(300) = 3.205$ を用いると $T = 77$ Kでの $R_0(77)$ の値は式(2A-4)より0.2722となる。以上のようにして各温度における $R_0(T)$ の値を求めることができる。その結果、77 から 300 Kの温度範囲では R_0 はよく T に比例することがわかり、

$$R_0(T) = 0.2722 + 1.345 \times 10^{-5} (T - 77), \quad 77 \leq T \leq 300 \text{ K}, \quad (2A-5)$$

を得た。

一方、Pikhtin and Yaskov²⁵⁾の報告による n_1 対 $h\nu$ の関係を用いて式(2A-4)によって R 対 $h\nu$ の関係を求めると、80 Kでの R スペクトルは290 Kでの R スペクトルを下

方に平行移動することによってほぼこれと重なることがわかる。そのときの誤差は $h\nu=0$ でこれらを重ね合せたとき、 $h\nu=1$ eVで -0.4% 、 $h\nu=2$ eVで $+0.4\%$ であった。この平行移動関係と式(2A-5)および式(2A-3)で表される $R_L(h\nu)$ を合せると、この温度依存をした $R_L(h\nu)$ の実用的な表式として次式を得る。

$$R_L(h\nu, T) = 0.01403 (h\nu)^{1.8} + R_0(T), \quad (2A-6)$$

$$h\nu < 2.5 \text{ eV}.$$

これらの式(2A-5)、(2A-6)を使って77 Kと300 Kでの R_L 対 $h\nu$ を図示するとFig.2A-4 のようである。

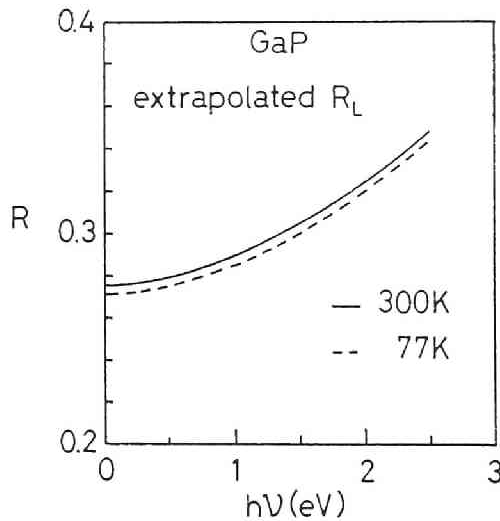


Fig. 2A-4 式(2A-5) および (2A-6)で表される77 Kと300 Kでの R_L 対 $h\nu$ の曲線。

C. 平均二乗誤差法による F_D 値の決定

式(2.8)～(2.10)で表される線型化プロットで、式(2.6)の F_D 値を種々選んでFig. 2A-5に示すようにそれぞれのプロットに対する近似直線を求める。その平均二乗誤差を

$$\epsilon' = \sum_{k=1}^{N_g} \frac{\sqrt{(Y_{ex,k} - Y_{th,k})^2}}{N_g}$$

と定義する。ここで、 Y_{ex} は実験プロットの値、 Y_{th} は近似直線の値であり、 N_g は平均

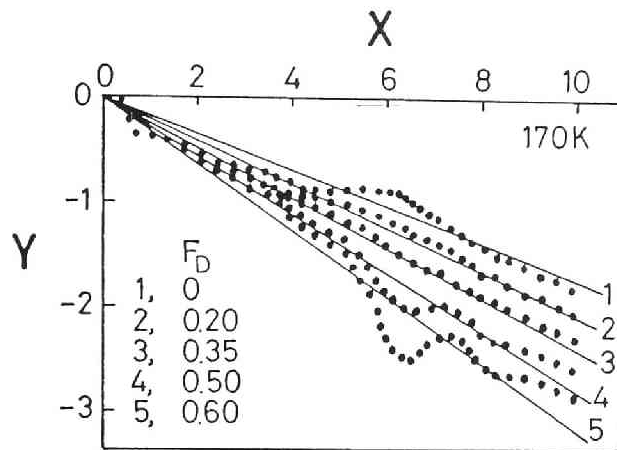


Fig. 2A-5 α_1 バンドの線型化プロット。プロットはFig.2.8の破線に対応する実験値で、直線はそれを近似した理論値。試料1100。

操作の総数である。種々の F_D 値に対する ϵ' をプロットするとFig.2A-6のようになり、その最小となる F_D はこの場合 0.35 のときである。この値はFig.2.9 に示した経験的なフィッティングによって決めた F_D の値 0.35 に一致するので、その値を最適値と決める。両者が一致しない場合は経験的なフィッティングからやり直す。このようにすると、 F_D の精度は約 5 % の誤差内で決めることができる。

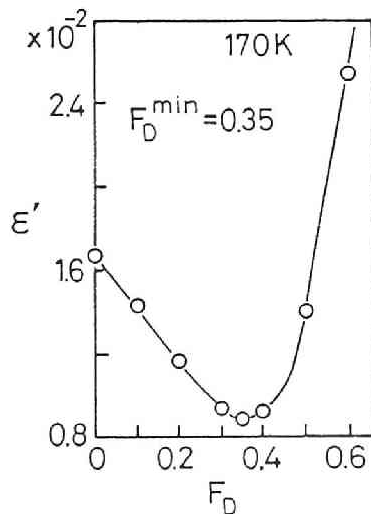


Fig. 2A-6 F_D に対する平均二乗誤差 ϵ' 。試料1100。

第2章の参考文献

1. W. Paul: J. Appl. Phys. **32**(1961) 2082.
2. A. Onton : Phys. Rev. **B4** (1971) 4449.
3. J. W. Allen and J. W. Hodby : Proc. Phys. Soc. **82** (1963) 315.
4. A. N. Pikhtin and D. A. Yaskov : Phys. Stat. Sol. **34** (1969) 815.
5. Yu. V. Shmartsev and A. D. Remenyuk : Sov. Phys.—Semiconductors **3** (1970) 1425.
6. Yu. V. Shmartsev, A. D. Remenyuk and E. M. Kistova : Sov. Phys. — Semiconductors **4** (1970) 155.
7. P. J. Dean, G. Kaminsky and R. B. Zetterstrom : J. Appl. Phys. **38** (1967) 3551.
8. V. K. Subashiev and G. A. Chalikyan: Phys. Stat. Sol. **13** (1966) K91.
9. 遠藤民生, 仁田昌二, 嶋川晃一, 伊藤 進 : 真空 **22** (1979) 263.
10. M. L. Cohen and T. K. Bergstresser : Phys. Rev. **141** (1966) 789.
11. W. G. Spitzer, M. Gershenzon, C. J. Frosch and D. F. Gibbs : J. Phys. Chem. Sol. **11** (1959) 339.
12. R. Zallen and W. Paul : Phys. Rev. **134** (1964) A 1628.
13. N. Miura, G. Kido, M. Suekane and S. Chikazumi : J. Phys. Soc. Jpn. : **52** (1984) 2838.
14. T. S. Moss : Proc. Phys. Soc. **B76** (1954) 775.
15. M. B. Panish and H. C. Casey, Jr. : J. Appl. Phys. **40** (1969) 163.
16. M. R. Lorenz, G. D. Pettit and R. C. Taylor : Phys. Rev. **171** (1968) 876.
17. J. D. Wiley and M. DiDomenico, Jr. : Phys. Rev. **B1** (1970) 1655.
18. A. D. Remenyuk, L. G. Zabelina, Yu. I. Ukhonov, V. M. Tuchkevich and Yu. V. Shmartsev : *Proc. Int. Conf. Physics of Semiconductors, Moscow, 1968* (Nauka, 1968) p. 222.
19. A. D. Remenyuk, L. G. Zabelina, Yu. I. Ukhonov and Yu. V. Shmartsev : Sov. Phys. —Semiconductors **2** (1968) 561.
20. A. H. Kahn : Phys. Rev. **97** (1955) 1647.

21. H. Y. Fan : Phys. Rev. **82** (1951) 900.
22. H. D. Vasileff : Phys. Rev. **105** (1957) 441.
23. M. Cardona : Phys. Rev. **121** (1961) 752.
24. T. Endo, S. Taniguchi, T. Yamanaka, M. Kamota and K. Sugiyama : Jpn. J. Appl. Phys. **25** (1986) 920.
25. A. N. Pikhtin and D. A. Yaskov : Sov. Phys. —Solid State **9** (1967) 107.

第3章 不純物ドーピングGaPの光学的性質とバンド端の変形

3.1 序 論

半導体のバンド端の裾効果は近年様々な半導体工学の分野で重要な役割を演ずるようになって来た。たとえば高濃度に不純物ドーピングした半導体レーザーや発光ダイオード(LED)における発光波長の移動¹⁻³⁾はバンド端の禁制帯中への拡がりに起因しているし、MOS型素子における界面の不規則性によって誘起された裾状態は電気伝導特性に多大な影響を及ぼしている。⁴⁻⁵⁾また高ドーピングSiトランジスタや太陽電池では再結合電流の増大が問題になっている。その原因は、バンド端移動と再結合中心の導入にあるらしい。^{6,7)}このような実用上の問題を解決するには、不純物ドーピングに基づくバンド端変形などの基礎的な現象を明らかにすることが不可欠である。さらにこのような研究成果は将来GaPを高温素子⁸⁾や太陽電池⁹⁾の材料として利用する場合にも重要となろう。

高濃度ドーピングした半導体におけるバンド端の状態は通常基礎吸収端の吸収スペクトルの測定によって調べられることが多い。¹⁰⁾その実験結果によると、不純物ドーピングによって放物型バンド間のギャップが縮むことがわかっている。^{1-3,10-15)}さらにその変化した放物型バンドのすぐ下に深い裾状態が形成され、ギャップ中に深く拡がっていると考えられている。^{1,10,12,14-16)}ドナーをドーピングした半導体におけるこのようなバンド端の変形は、電子-電子間相互作用および不規則に分布した荷電不純物ドナーによって誘起されたポテンシャルゆらぎに起因している。^{1,10,14-17)}高濃度の電子はドナーイオンに基づく電界を遮へいするので、電子間相互作用の効果は無摂動の伝導帯状態密度分布をほぼそのままの形で下方(禁制帯中)へ移動させる、とWolff¹²⁾は理論的に報告している。さらに彼は、電子-不純物イオン相互作用はバンドのずっと底に近いあたりでは重要であり、そこでは何らかの構造が形成されることを示している。このような問題の解決のためには、不純物ドーピング効果と次章以降で取り扱うような補償効果をつき合せて解析することも有用である。

ところで、ドナー不純物をドーピングしたn形GaPの吸収スペクトルには第2章で述べたように、特異な“ $X_1 - X_3$ 吸収バンド”が現れる。¹⁸⁾この吸収バンドのしきい値エネルギー δ はドナー濃度に依存しないとPikhtin and Yaskov¹⁹⁾は報告している。しかし上で述べたように、ドナー不純物によってバンド端が変形を受けるなら、この遷移の始めの状態である X_1 バンドの底は変形しているはずであり、したがって δ は詳しく調べれば必ず

ドナー不純物濃度に依存した値を示すに違いない。そこでこの章ではドナー不純物による伝導帯端の変形を調べるための新しい光学的手法としてn形GaPに特有の“ X_1-X_3 吸収バンド”およびその温度変化を利用することを提案する。この方法は価電子帯端を切り離して、伝導帯端の効果のみを考えることができる利点を有している。

まず初めに、ドナー不純物による基礎吸収端の変化を示し、エネルギーギャップの縮みのドナー濃度依存性などを示す。次に300 Kにおけるしきい値エネルギー δ や有効質量比 m_2^*/m_1^* のドナー濃度依存性を調べ、また δ や m_2^*/m_1^* の温度依存性に及ぼすドーパ量の効果を調べる。ドーパによる300 Kでの δ の増大は放物型伝導帯端のギャップ中への拡がりに起因し、高濃度ドーパしたGaP試料における低温での δ や m_2^*/m_1^* の異常な振舞は深いバンドの裾に起因するとして説明を試みる。さらに、簡単な状態密度モデルを用いた電子統計によって推論の正しさを確認し、伝導帯の裾状態の深さなどを定量化する。

3.2 実 験

試料はTeあるいはSをドーパしたn形GaPで、試料準備については第2章で述べた。ドナー濃度 N_D は $1 \times 10^{17} \sim 4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ に分布していた。透過率 T_T の測定は種々の温度 T で行った。

試料中のキャリア濃度 n_c を見積るためには、そのウエーハにうず電流法を適用した。ウエーハを振動磁場内に挿入し、タンク回路に現れる電圧によって伝導度を求めて n_c を得た。測定装置は信越半導体社所有のLeighton-1000 Rである。さらにvan der Pauw法によるホール測定によってもいくつかの試料のキャリア濃度を求め、その値がうず電流法で得た値とほぼ一致することを確認した。 N_D の値は n_c の値を使って簡単なフェルミ統計によって計算したが、その値は容量-電圧法によって得た N_D の値とほぼ一致していた。なお、ここで用いる全ての試料は実験の温度範囲では非縮退であり、ドナー状態のエネルギー拡がりがあったとしてもドナーバンドと放物型伝導帯との重なりは決して起こらないようなドナー濃度の範囲である。Table 3-1 に主な試料のドーパントおよび N_D と300 Kでの n_c の値をまとめておく。

Table 3-1 Values of N_D and n_c at 300K for typical samples.

Sample No.	1100	1004	1903	1003	1801	1620	1001 ϕ_4^*
Dopant	Te	Te	Te	Te	Te	S	Te
$N_D \times 10^{-17} (\text{cm}^{-3})$	1.77	8.70	20.9	35.0	58.9	11.2	9.28
$n_c \times 10^{-17} (\text{cm}^{-3})$	1.50	5.89	12.1	18.1	28.5	5.06	1.42

* $\phi = 6.1 \times 10^{16} \text{ el./cm}^2 (10 \text{ MeV})$, $N_{\text{ed}} = 6.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

3.3 ドナードーピングによる基礎吸収端の変化

ドナー濃度 N_D の異なる試料に対する基礎吸収端近傍の 300 K における吸収係数スペクトル $\alpha(h\nu)$ を測定した結果, N_D の大きな試料ほど吸収端は低エネルギー側に移行することがわかった。このような $\alpha(h\nu)$ は

$$\alpha(h\nu) = \frac{B(h\nu - E_{g10})^2}{h\nu}, \quad (3.1)$$

と表せる。光学ギャップ E_{g10} はバンド端の局在性には係わらない放物型バンド間の光学的エネルギーギャップを意味する。この定義は後の電子線照射した試料に対しては特に重要となる。パラメータ B は主に伝導帯と価電子帯の状態密度有効質量の積 $m_{\text{ed}} m_{\text{hd}}$ を含む変数と考えることができる。 $\alpha(h\nu)$ が指数関数的に振舞う領域 ($10 \lesssim \alpha \lesssim 50 \text{ cm}^{-1}$) で指数型パラメータを $E_e = d(h\nu) / d(\ln \alpha)$ と定義することができる。 E_e は価電子帯と伝導帯の結合された指数型裾状態の分布を与える経験的なパラメータである。¹⁰⁾

以上のような吸収端パラメータのうち E_{g10} を N_D に対してプロットしたものを Fig.3.1 に示す。(B および E_e 対 N_D のプロットは Fig.5.9 および 5.10 を参照)。 E_{g10} は N_D の増加につれて

$$E_{g10} = 2.233 - 1.39 \times 10^{-8} N_D^{1/3} \quad [\text{eV}], \quad (3.2)$$

のように減少する。このことは放物型伝導帯と価電子帯のギャップが縮むこと, すなわち状態が禁制帯中に浸み出すことを意味している。 N_D の増加による B の減少は $m_{\text{ed}} m_{\text{hd}}$

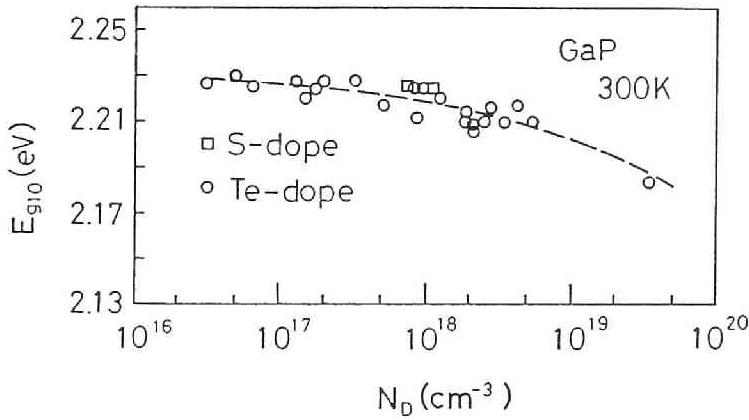


Fig. 3.1 N_D に対する光学ギャップ E_{g10} の変化。破線は式 (3.2) で表される。

の減少に結びつけることができ、それはつまりこれらの放物型バンドの端の状態密度対エネルギーの立ち上がりがゆるくなることを示唆する。 E_c の増加は、禁制帯中に浸み出した放物型バンドの底に形成された指数型裾状態の分布が、ドナー濃度の増加につれて、より禁制帯中に深く拡がることを示唆している。¹⁰⁾

放物型バンド端の移動はWolffが説明しているような電子—電子相互作用効果^{12,14)} に起因するものであろう。また、ドナーによって誘起されたポテンシャルゆらぎ^{1,10,14-17)} が指数型裾状態の拡がりの原因と考えられる。

3.4 300Kでの吸収ピークのドナー濃度依存性

ドナー濃度の異なる試料に対する 300 K における “付加的吸収バンド” 近傍の吸収スペクトルを Fig.3.2 に示す。このようなスペクトルから外挿法によって “長波長吸収成分” を補正した後の “混成吸収バンド” α_t を Fig.3.3 に示す。縦軸は見易くするようにそのスケールを適当に変えてある。これらの試料の 77K での α_t (77) バンドを測定し、式 (2.6) に従って $T = 300K$ に対する α_D (300) 成分を α_t (300) バンドから次のように引去る。

$$\alpha_1(300) = \alpha_t(300) - F_D(300) \alpha_t(77) . \quad (3.3)$$

Fig.3.3 の破線のスペクトルは試料1903 の α_D (300) 成分を表している。このようにして得られた種々の試料の α_1 (300) バンドを Fig.3.4 に示す。図の実曲線はこれらに理論 α_1 曲線をフィットした結果を示し、それから得られる δ や m_2^*/m_1^* については次節で述べる。

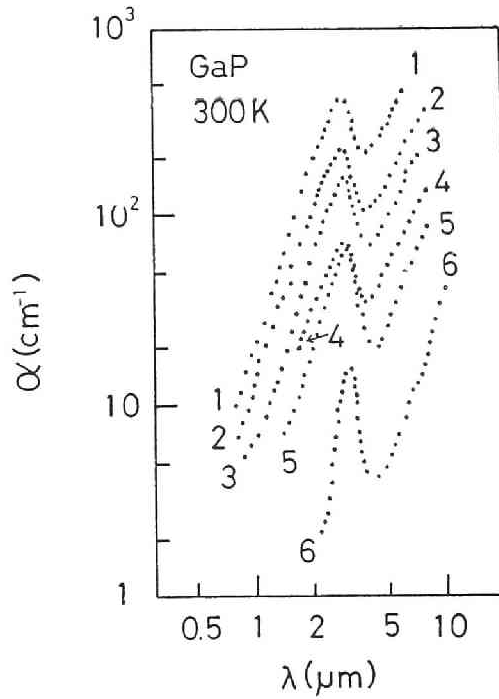


Fig. 3. 2 N_D の異なる試料に対する “付加的吸収バンド” 近傍の吸収スペクトル
1) 1801, 2) 1003, 3) 1903, 4) 1620, 5) 1004, 6) 1100。

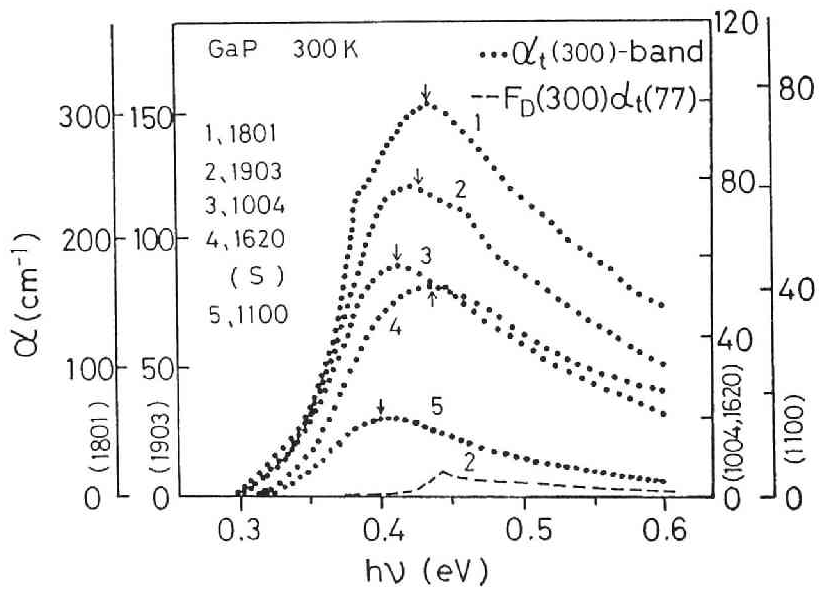


Fig. 3. 3 N_D の異なる試料に対する $\alpha_t(300)$ バンド。縦軸はそれぞれの試料に応じてスケールを変え、見やすくしてある。矢印はピーク位置を示す。
1) 1801, 2) 1903, 3) 1004, 4) 1620, 5) 1100。

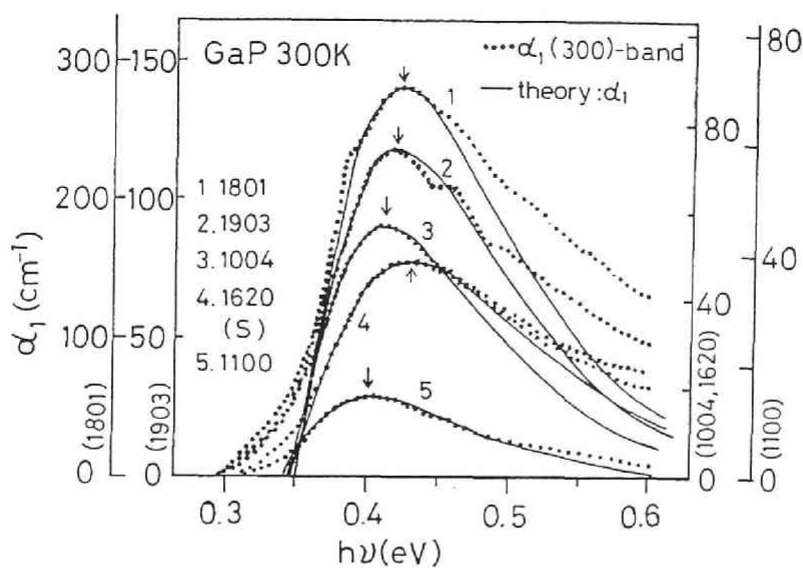


Fig. 3. 4 $\alpha_1(300)$ バンドの実験プロットとフィットした理論 α_1 曲線。
矢印はピーク位置。

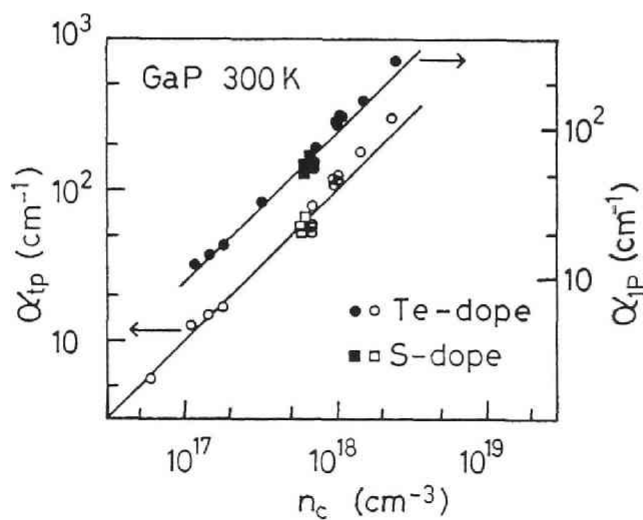


Fig. 3. 5 300 K における $\alpha_{tp}(300)$ および $\alpha_{ip}(300)$ 対 $n_c(300)$ のプロット。

多くの試料について $\alpha_t(300)$ バンドと $\alpha_i(300)$ バンドを求め、それぞれの吸収係数のピーク値 $\alpha_{tp}(300)$ および $\alpha_{ip}(300)$ をそれらのウェーハに対してうず電流法で求めたキャリア濃度 $n_c(300)$ に対してプロットした図がFig.3.5である。このような吸収ピーク値と n_c とはほぼ直線関係にあり、

$$n_c(300) = 1.0 \times 10^{16} \alpha_{tp}(300) \text{ [cm}^{-3}\text{]}, \quad (3.4)$$

$$n_c(300) = 1.03 \times 10^{16} \alpha_{ip}(300) \text{ [cm}^{-3}\text{]}, \quad (3.5)$$

を得た。これらは吸収ピーク値からキャリア濃度を見積るための便利な実用式である。

式(3.5)の比例定数の逆数 $9.71 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ は300 Kでの α_i バンドのピーク吸収断面積 $\sigma_{ip}(300)$ に相当する。Fig.3.5に示した実験結果から、 $\sigma_{ip}(300)$ は $n_c \lesssim 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (あるいは $N_D \lesssim 4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)の範囲では N_D に依らず一定であると結論できる。このようにして300 Kにおける n_c の値がわかると、フェルミ統計によってその試料のドナー濃度を概算することができる。多くの光学試料の N_D の値は、 $\alpha_{ip} \rightarrow n_c \rightarrow N_D$ のようなプロセスで見積ったものである。

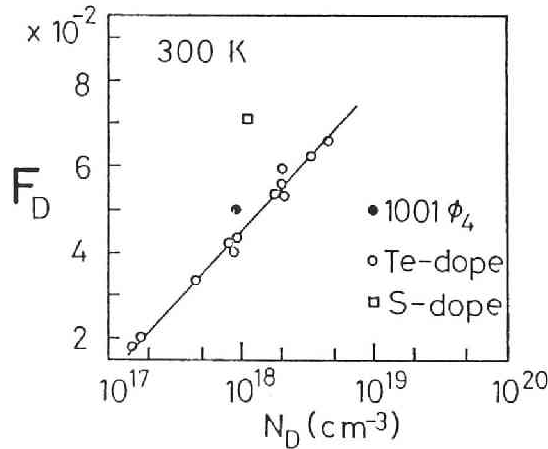


Fig. 3.6 $F_D(300)$ 対 N_D のプロット。黒丸は電子線照射した試料 $1001 \phi_4$ 。

分離補正の過程で得られた $F_D(300)$ の値はFig.3.6に示すように N_D の増加につれて増大する。この図の中に描かれた実線はプロットを滑らかに結んだ直線で、 $2 \times 10^{17} \lesssim N_D \lesssim 4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ では

$$F_D(300) = -0.464 + 2.85 \times 10^{-2} \log N_D, \quad (3.6)$$

のように表された。式(2.17)の $\eta(300)$ は N_D に依らない一定の係数であるから、 $F_D(300)$ の値が大きいということは、式(2.17)から $R_D(300) = n_D(300)/n_D(77)$ の値が大きいことに対応する。実際に $R_D(300)$ を計算したところ $R_D(300) \propto \log N_D$ が確認できた。 N_D の増加に対する $R_D(300)$ の増大の根本原因はドナーの活性化エネルギー ΔE_D の減少とフェルミ準位の上昇である。上記のような N_D の範囲では式(3.6)を使うことによって簡便に $F_D(300)$ 値が得られる。

3.5 ドナードーピングによる X_1 バンドのエネルギー変化

フィッティング(Fig.3.4)の結果として得られた m_2^*/m_1^* および δ の N_D に対するプロットをFig.3.7および3.8にそれぞれ示す。電子の存在しない X_3 バンドの m_2^* は不純物

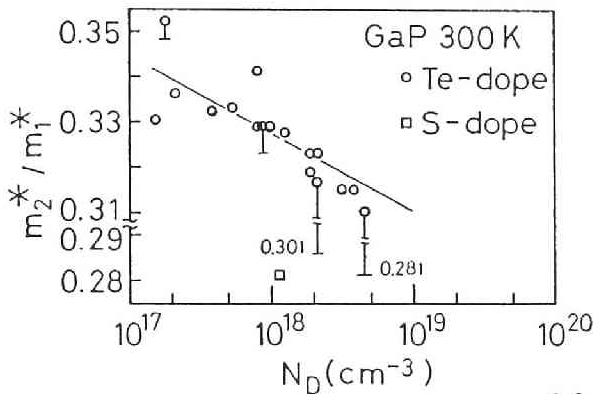
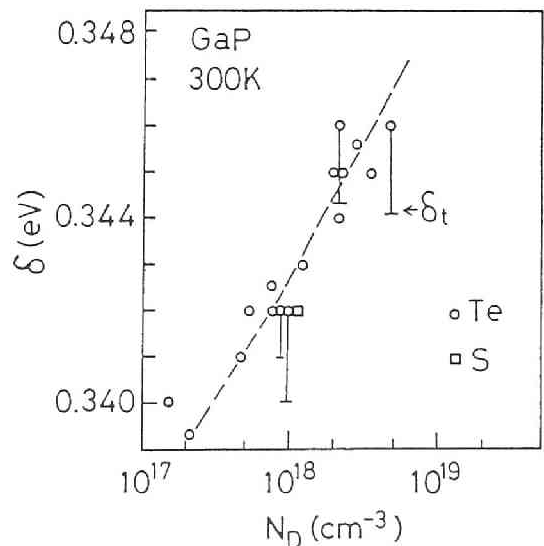


Fig.3.7 m_2^*/m_1^* 対 N_D のプロット。バーの端は $\alpha_t(300)$ バンドに理論 α_1 曲線をフィッティングして得た丸プロットと同一試料に対する $(m_2^*/m_1^*)_t$ の値。

Fig.3.8 X_1-X_3 分離エネルギー δ 対 N_D のプロット。バーの端は δ_t を表し、 $\alpha_t(300)$ バンドに理論 α_1 曲線をフィッティングして得た。



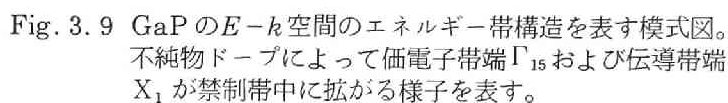
ドーピングによってほとんど変化しないと考えられるので、Fig.3.7 に示した N_D の増加に伴う m_2^*/m_1^* の減少は m_1^* の増大と考えてよい。しかしそれには次に述べる見掛け上の増大も含まれている。式 (2.7) に示した $X_1 \rightarrow X_3$ に対する理論式は X_1 バンドにおける電子のボルツマン近似に基づいているが、高ドーピング側では若干その近似が悪くなる。放物型伝導帯における電子のボルツマン分布とフェルミ分布を計算すると、 $N_D = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ では前者は後者に比べてエネルギー広がりだけが僅かに小さい。この近似誤差はボルツマン近似を使ったフィッティングによって決めた m_1^* を見掛け上大きく見積ることに導き、その誤差は $N_D = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ で 3% 程度と推定される。 m_2^* が一定とすると、Fig.3.7 で N_D が 1×10^{17} から $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ に増加するとき m_1^* は約 6% 増大している。その内上記の見掛け上の増大を差引くと残りの増大は約 3% となり、非常に小さい。よって有効質量の変化についてはより精密な解析が必要であると結論される。

$\alpha_D(300)$ 成分を補正しない $\alpha_t(300)$ バンドに理論 α_1 曲線をフィットさせることによって得られる δ_t や $(m_2^*/m_1^*)_t$ の誤差の程度を求めた。 $N_D = 5.89 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のとき、 δ_t は δ より 0.6% 小さいに過ぎないが、 $(m_2^*/m_1^*)_t$ は m_2^*/m_1^* より 11% も小さいことがわかった。よって高ドーピング試料では $\alpha_D(300)$ 成分の補正は特に m_2^*/m_1^* の評価に対して重要である。 $(m_2^*/m_1^*)_t$ や δ_t は Fig.3.7 および 3.8 にバーの端でプロットした。

ドナー不純物をドーピングすることによって N_D が N_{D1} から N_{D2} に増加するときのギャップ E_{g10} の縮みを

$$\Delta E_{g10} = E_{g10}(N_{D1}) - E_{g10}(N_{D2}),$$

と定義する。式 (3.2) より $N_{D1} = 2 \times 10^{17}$, $N_{D2} = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のとき、 $\Delta E_{g10} = 10 \text{ meV}$ と見積られ、これは伝導帯と価電子帯の移動エネルギーの合計である。もし X_3 バンドが X_1 バンドのように大きく移動しないとすると、Fig.3.8 に示した δ の増大 ($\Delta\delta$) は Fig.3.9 に模式的に示すように放物型伝導帯端の移動エネルギー ΔE_C に相当する。この仮定は X_3 バンドがバンド端 E_C から約 0.34 eV も高い位置にあり、電子が存在しない事実によって支持できる。よって N_D が 2×10^{17} から $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ に増加するとき、 ΔE_C ($= \Delta\delta$) は約 5 meV と評価できる。またこのとき価電子帯端の移動 ΔE_V も 5 meV と見



ここでMahan²⁰⁾のモデルに従ってドナードーピングに基づくGaPのバンド端の移動エネルギーを計算してみる。このモデルは $T=0$ の縮退系に対するものであるが、本研究に適用する場合にはその領域からの非縮退系への外挿と考えればよい。詳しい記述は付録で行い、ここでは簡単に記述する。電子間交換相互作用エネルギーは

で表され、 k_F はフェルミ波数、 Λ は異方性に関する係数である。 ϵ は誘電率で GaP では $\epsilon = 10 \epsilon_0$ とする。電子-ドナー間クーロン相互作用エネルギーは

で表され、 k_s はスクリーニング波数である。 N_D が 2×10^{17} から $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ に増加するときの E_{ce} と E_{cc} の増分はそれぞれ $\Delta E_{ce} = 3.6 \text{ meV}$ および $\Delta E_{cc} = 5.2 \text{ meV}$ と計算された。したがって伝導帯端の移動エネルギーは $\Delta E_c = \Delta E_{ce} + \Delta E_{cc} = 8.8 \text{ meV}$ となる。この値は本実験で得た $\Delta E_c = 5 \text{ meV}$ にかなり近い。一方、電子-正孔間の相関エネルギーを考慮に入れると、エネルギーギャップの縮みは $\Delta E_g = 18.8 \text{ meV}$ と計算された。

この値も本実験で得た $\Delta E_{g10} = 10 \text{ meV}$ の比較的良好な近似を与えることがわかった。以上の結果から判断すると、放物型伝導帯端の移動に対しては、電子間相互作用と電子ドナー間クーロン相互作用が重要と思われる。

3.6 ドナードーピングによる伝導帯下の深い裾状態の形成

この節ではしきい値エネルギー δ と有効質量比 m_2^*/m_1^* の温度変化およびそれらのドナー濃度依存性によって伝導帯端の移動と伝導帯底に形成される深い裾状態を明らかにする。なお、これまで $X_1 - X_3$ 分離エネルギー δ と呼んでいたものを以後 $X_1 - X_3$ しきい値エネルギー δ と呼ぶことにする。その理由は、これから述べる $\alpha_1(T)$ バンドのしきい値エネルギー δ は低温では必ずしも明確に定義された X_1 バンドおよび X_3 バンド間の分離エネルギーに相当せず、特に X_1 バンドの端の乱れた状態を鋭敏に反映する量となるからである。まず初めに分離に必要な係数 F_D の温度変化の N_D 依存性から記述する。

3.6.1 係数 F_D の温度変化の N_D 依存性

“長波長吸収成分”を補正した後の高ドーピング試料1903の $\alpha_t(T)$ バンドの温度変化を Fig.3.10 に示す。この $\alpha_t(T)$ バンドから分離した $\alpha_1(T)$ バンドとそのプロットに良くフィットした理論 α_1 曲線を Fig.3.11 に示す。結果として得られる δ や m_2^*/m_1^* については後で記述する。

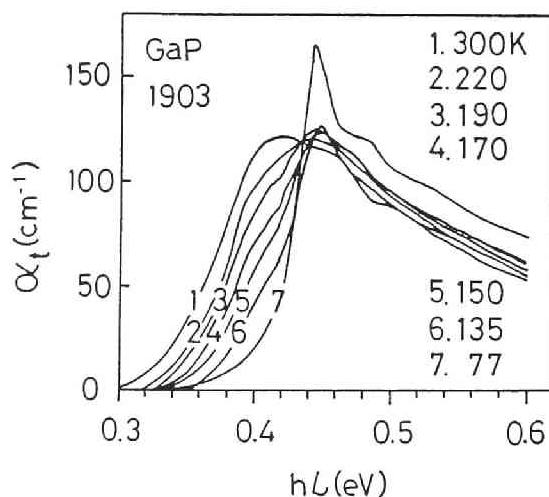


Fig. 3.10 GaP 1903 の $\alpha_t(T)$ バンドの温度変化。

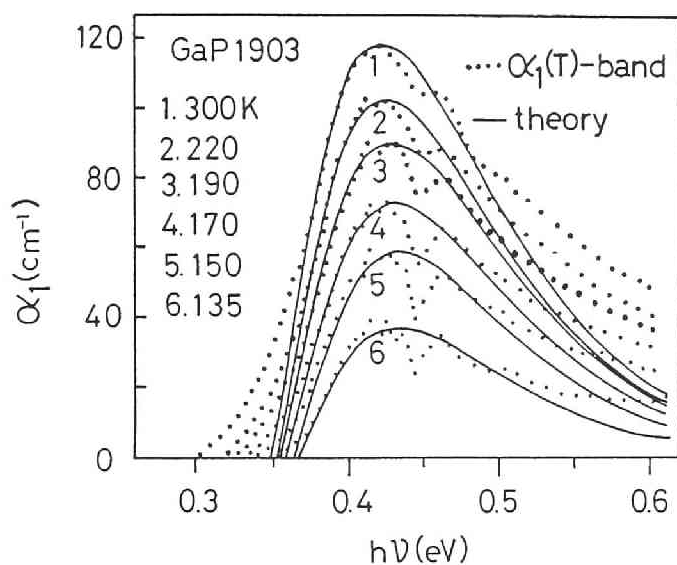


Fig. 3.11 GaP 1903 の $\alpha_1(T)$ バンドとフィットした理論 α_1 曲線。

上のような吸収バンドの分離過程で決定された $F_D(T)$ の値を種々の試料に対して Fig. 3.12 に示す。式(2.15)で計算して得られた $R_D - T$ の曲線も Fig. 3.12 に示す。同図には

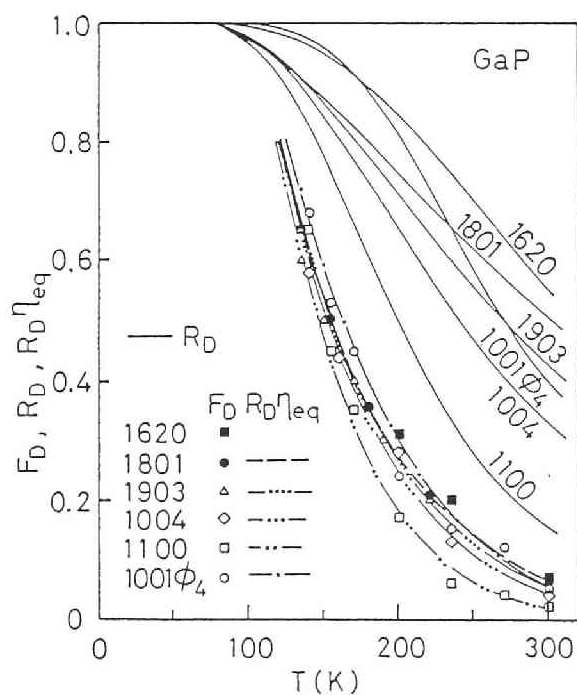


Fig.3.12 種々の試料に対する F_D 対 T のプロット, $R_D - T$ 曲線および $R_D \eta_{eq} - T$ 曲線 (1620 については省いた)。照射試料 $1001\phi_4$ については第5章で述べる。

後の章で述べる照射試料 1001 ϕ_4 に対する $F_D(T)$ および $R_D(T)$ も参考のためにプロットしておいた。この図からわかるように $R_D(T)$ の大きな試料ほど $F_D(T)$ が大きいという前述の相関性が良く出ている。このような試料に対する $F_D(T)$ と $R_D(T)$ を使って式 (2.17) で計算した $\eta(T)$ の値を第 2 章の Fig.2.13 にプロットし、そこでは重要な実験式 $\eta_{eq}(T)$ を得た。Fig.3.12 には各試料に対して式 (2.18) を用いて計算した $R_D(T)\eta_{eq}(T)$ 曲線も示してあり、それらの曲線は $F_D(T)$ のプロットを良く通ることがわかる。

3.6.2 しきい値エネルギー δ の温度変化とドナー濃度依存性

$\alpha_1(T)$ バンドに対する理論 α_1 曲線のフィッティングによって得たしきい値エネルギー δ の値を種々の試料について T に対してプロットした図を Fig.3.13 に示す。同図の δ -

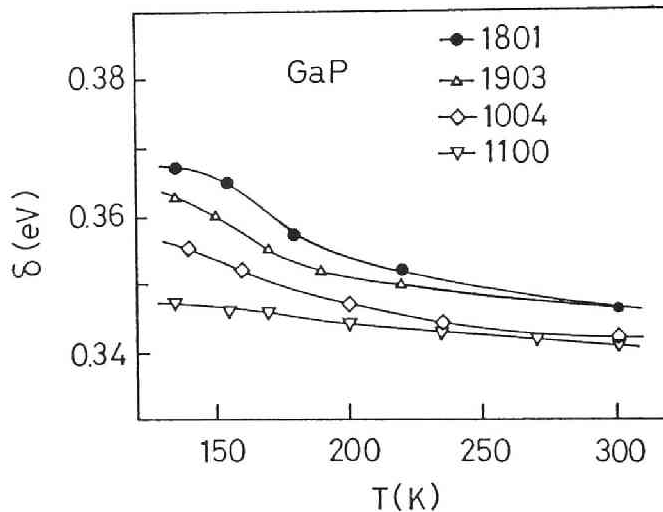


Fig. 3.13 Te をドーブした種々の試料に対するしきい値エネルギー δ 対 T のプロット。

T の振舞における特徴は以下のようなものである。1) どの試料に対する δ も温度の低下につれて全体に増大する。2) N_D の大きな試料ほど全温度領域で δ が大きい。3) 高ドーブ試料では $T \lesssim 190$ K の低温において δ が異常に増大し、それは N_D の大きな試料ほど顕著である。

これらの振舞の内、特徴-1 については既に第 2 章で説明したように、その原因は温度の低下に伴って不純物などに影響を受けない真性的な熱的振舞によって X_1 バンドと X_3 バンドの間のエネルギー差が広がるためである。特徴-2 に対する原因は 3.5 節で説明し

たように、 N_D の増加につれて放物型 X_1 バンドの端の平均エネルギーが低下することであり、それが全温度領域で影響を与えていることがわかる。特徴-3の低温における δ の異常増大は X_1 バンドや X_3 バンドの真性的な熱的振舞や不純物に基づく放物型 X_1 バンドの移動だけでは説明できない現象であり、以下に述べるような不純物ドーピングによる別の外因的なバンド端変化を反映しているものと思われる。

不純物ドーピングによって伝導帯の底に禁制帯中に深く拡がった指数型裾状態が形成されることを3.3節で述べた。高温では X_1 バンド内の電子が比較的エネルギーの高い部分に分布する割合が高いため、 $X_1 \rightarrow X_3$ 遷移に基づく吸収にはこの深い裾状態はそれほど大きな影響を与えない。つまり α_1 バンドはほぼ放物型 X_1 バンドからの電子遷移に基づくと考えてよい。しかし、温度が低くなるとフェルミ準位が上昇すると共に X_1 バンド内の電子はその底部分に分布する割合が増加する。よって高ドーピング試料では、温度の低下につれて X_1 バンド内の電子が深い裾状態に落ち込み、 $X_1 \rightarrow X_3$ 遷移のしきい値エネルギー δ が異常に増大するわけである。このような場合 δ は必ずしも明確に定義された放物型 X_1 バンドと X_3 バンドの分離エネルギーに相当しないということがわかる。 δ の低温での異常増大が N_D の大きな試料ほど大きいという実験事実は N_D の増加につれてより深い裾状態が形成されることを示唆する。

3.6.3 有効質量比 m_2^*/m_1^* の温度変化とドナー濃度依存性

有効質量比 m_2^*/m_1^* の値を T に対してプロットした図をFig.3.14にまとめて示す。 $m_2^*/$

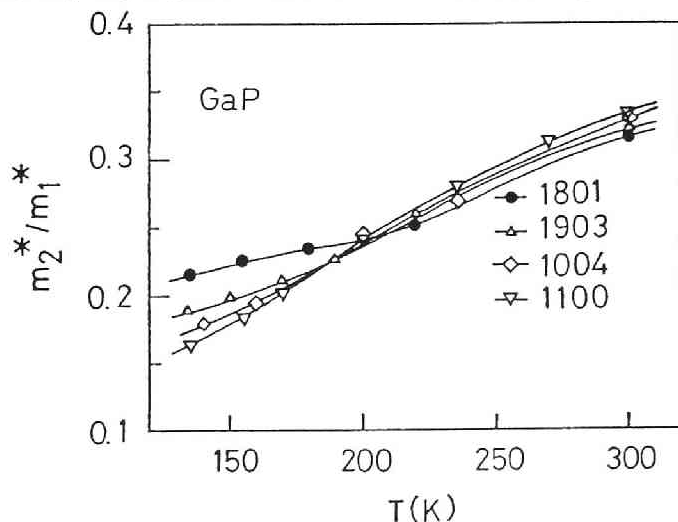


Fig. 3.14 Teをドーピングした種々の試料に対する有効質量比 m_2^*/m_1^* 対 T のプロット。

m_1^* はどの試料に対しても温度上昇につれて増大する。その理由は第2章で述べたように、 X_1 バンドの方が X_3 バンドより温度上昇に対するバンドの上方への湾曲の変化率が大きく、 m_1^* の方が m_2^* より減少率が大きいためである。この温度変化は Fig. 3.14 からわかるように明らかに N_D 依存性を持っている。温度の低下につれてどの試料の m_2^*/m_1^* も 200 K 付近まではほぼ同様に減少するが、 $T \lesssim 200$ K では N_D の高い試料ほどその減少割合が低下する。

温度の低下に伴い、低ドーピング試料では Fig. 3.15a に模式的に示すように X_1 バンドの湾曲がゆるくなると共に m_1^* は大きくなり、 m_2^*/m_1^* は大幅に減少する。ところが高ドーピング試料では Fig. 3.15b に模式的に示すように X_1 バンドの底に深い裾状態が形成されており、 X_1 バンドの湾曲はゆるくなろうとするが、電子はこの裾状態に分布していくために、実効的に m_1^* は低ドーピング試料のようには大きくなれない。よって m_2^*/m_1^* は低ドーピング試料のようには減少せず、裾状態に分布する割合が増す温度付近から減少率が鈍り始める。

Fig. 3.13 の $\delta - T$ の振舞と Fig. 3.14 の $m_2^*/m_1^* - T$ の振舞を比較すると、高ドーピング試料ほど低温で電子がより深い裾状態に落ち込むために、 δ の異常増大がより大きく、 m_2^*/m_1^* もより大きくなるという対応関係が明瞭である。

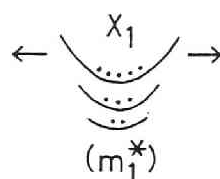
状態の裾付近で有効質量が小さくなることは、3.3節で述べたようにドーピングによる B 値の減少すなわちバンド端の状態密度有効質量の減少と符号する。また Pankove¹⁰⁾ の報告とも矛盾しない。ただし、このように裾状態に存在する電子の有

効質量はいわゆる無摂動下の放物型バンド底の電子の有効質量とは物理的な意味がかなり異なっている。後者の場合は結晶空間全体に渡って有効質量は一樣であるが、前者の場合は局所的であり、空間全体には拡がっていない。

as decreasing
temperature



(a) lightly dope



(b) heavily dope

Fig. 3.15 温度の低下に伴う X_1 バンドの湾曲のゆるみと電子分布を表す模式図。a) 低ドーピング試料。b) 高ドーピング試料で、 X_1 バンド底の裾状態と電子分布を模式的に表す。

3.7 δ および m_2^*/m_1^* の温度変化の理論的説明

3.7.1 状態密度のモデル

高ドーピングした試料における低温での δ の異常増大を変形した伝導帯端における電子のエネルギー分布の観点から定性的に説明をするために、この節ではFig.3.16 に示すような放物型伝導帯とそれに続く指数型裾状態の状態密度モデル（以下 P-E モデルと呼ぶ）を

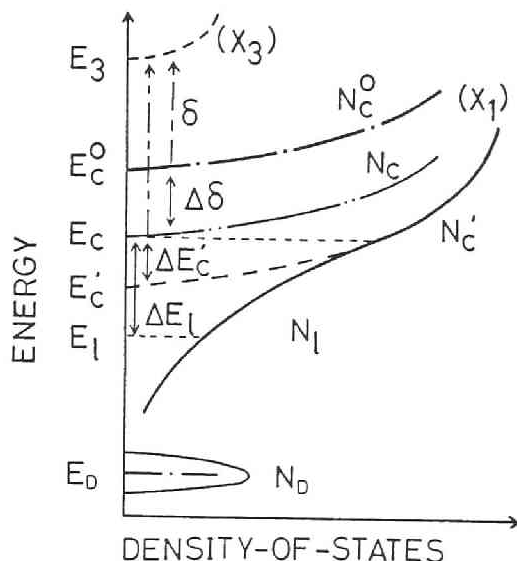


Fig.3.16 不純物ドーピングによって変形した放物型伝導帯と指数型裾状態の状態密度分布を表すP-Eモデル図。記号 X_1 および X_3 は X_1 バンドおよび X_3 バンドを意味し、理解しやすいように X_3 バンドの状態をあえて描いてある。

仮定し、それらの状態内での電子のエネルギー分布を統計的に計算する。

曲線 $N_C^0(E)$ は無摂動の放物型伝導帯の状態密度分布である。エネルギー E_C^0 は基準となるそのバンド端を示す。曲線 $N_C'(E)$ はドーピングによって移動した放物型伝導帯の状態密度を表しており、 $N_C^0(E)$ を下方へエネルギー $E_C^0 - E'_C$ だけ平行移動することによって作られている。それはエネルギー E の関数として

$$N_C' = \frac{(2m_{ed})^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} (E - E'_C)^{1/2}, \quad (E > E'_C) \quad [\text{cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}], \quad (3.7)$$

のように表すことができ、ここで E'_C はそのバンドの端のエネルギー、 m_{ed} は状態密度有効質量で、以後の議論において $m_{ed} = 1.37 m_0$ とした。²¹⁾

深い裾状態は今までに述べてきたように指数型裾状態 $N_\ell(E)$ で近似する。 $N_\ell(E)$ は E'_c より $\Delta E'_c$ だけ上方の $E = E_c$ でなめらか（連続かつ微係数が等しい）に $N'_c(E)$ と接続するように作る。その結果は次のように表せる。

$$N_\ell = \frac{(2m_{ed})^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \Delta E'_c{}^{1/2} \exp\left(\frac{E - E_c}{2\Delta E'_c}\right), \quad (E < E_c) \text{ [cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}\text{]}, \quad (3.8)$$

ここで $\Delta E'_c$ は実験条件を満足するための調整パラメータとして用いる。上記のような方法は Panish and Casey¹⁴⁾ によって提案された方法と原則的には類似しており、また Wolff¹²⁾ によって理論的に導かれた結果（3.1 節）によって支持される。なお図中の N_c は深い裾状態を考えない場合の移動した放物型伝導帯を示している。

Fig.3.16 の N_D はドナーの状態密度分布を表し、 E_D はそのドナー準位である。ドナーの活性化エネルギー ΔE_D は N_D (cm⁻³) の増加と共に減少し、Te ドナーに対しては Montgomery²¹⁾ の報告を参考にすると次のように表せる。

$$\Delta E_D = 0.0960 - 2.53 \times 10^{-8} N_D^{1/3} \quad [\text{eV}] \quad (3.9)$$

十分に低いドナー濃度に対しては ΔE_D の値は $0.0960 \text{ eV} (= E_c^\circ - E_D)$ になる。高濃度試料に対してこのモデルでは $\Delta E_D \simeq E_c - E_D$ とする。ドーピングによる ΔE_D の減少は放物型伝導帯端の移動と Fig.3.16 に模式的に示したように “ドナー状態の上方への移動とエネルギー拡がり” の 2 つの効果に起因している。ここではこの 2 つの効果によるエネルギー移動を ΔE_D の N_D 依存性を表す式（3.9）の中に取り込むこととする。3.5 節で示したように、 N_D が 2×10^{17} から $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ に増加するときの放物型伝導帯端の平均移動エネルギー $\Delta E_c (= \Delta \delta)$ は 5 meV であった。このときの ΔE_D の値は式（3.9）から 17 meV であるので、“ドナー状態の上方への移動とエネルギー拡がり” $\overline{\Delta E_D}$ は $\Delta E_D = |\Delta E_c| + |\overline{\Delta E_D}|$ より 12 meV と見積られた。

3.7.2 電子のエネルギー分布の計算

上で提案したモデルを用いると、変形した放物型伝導帯と指数型裾状態における電子のエネルギー分布はそれぞれ次のように表せる。

$$n'_c(E) = N'_c(E) f(E) \quad [\text{cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}], \quad (3.10)$$

$$n_\ell(E) = N_\ell(E) f(E) \quad [\text{cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}], \quad (3.11)$$

ここで $f(E)$ はフェルミ関数である。放物型伝導帯と指数型裾状態におけるそれぞれの電子数の合計は

$$n'_c = \int_{E_c}^{\infty} N'_c(E) f(E) dE \quad [\text{cm}^{-3}], \quad (3.12)$$

$$n_l = \int_{-\infty}^{E_c} N_l(E) f(E) dE \quad [\text{cm}^{-3}], \quad (3.13)$$

と表せる。一方、電荷の中性条件は

$$n'_c + n_l = N_D - n_D, \quad (3.14)$$

と表され、 n_D はドナーを占有する電子濃度である。ここでは深い補償中心は無視している。以上の計算においてはフェルミ準位 E_F を調整パラメータとし、式(3.14)の中性条件が成立するように、与えられた N_D に対して数値計算を行う。

a) n_l/n'_c の温度変化

このような電子分布の計算をFig. 3.13 に δ の温度変化を示した N_D の異なる3種の試料に対して行った。試料1903 について n'_c および n_l を計算し、その比 n_l/n'_c を温度に

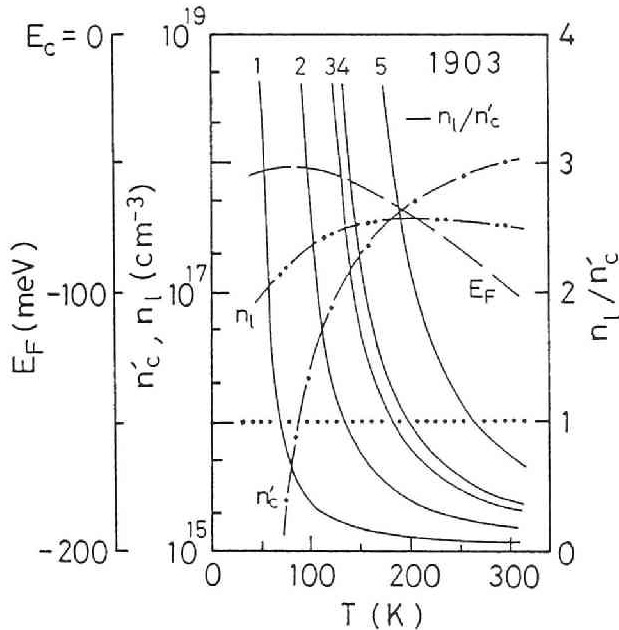


Fig.3.17 Te をドーブした試料1903 に対するP-Eモデルで計算した比 n_l/n'_c の温度変化。 n_l/n'_c - T 曲線のパラメータは $\Delta E'_c$ で 1) 2.0 meV, 2) 4.0, 3) 5.5, 4) 6.0 および 5) 8.0。 n'_c - T 曲線と n_l - T 曲線は $\Delta E'_c = 5.5$ meV に対してのみ描いてある。 E_F に対する縦軸は $E_c = 0$ としてある。

対して描いた曲線をパラメータ $\Delta E'_c$ の種々の値に対して Fig.3.17 に示す。 n_ℓ/n'_c の比をとった理由は n_ℓ や n'_c の絶対値は今問題ではなく、放物型伝導帯と指数型裾状態に存在する電子数の内、どのような温度でどちらが支配的であるかを知りたいためである。このような曲線群から、高温においては放物型状態に存在する電子濃度 n'_c が支配的で、逆に低温では指数型状態に存在する電子濃度 n_ℓ が支配的であることがわかる。

Fig.3.17 には $\Delta E'_c$ の 5 組の値に対する $n_\ell/n'_c - T$ 曲線を示した。そのような曲線の内、試料 1903 では $\Delta E'_c = 5.5 \text{ meV}$ のとき $T_c = 180 \text{ K}$ で n_ℓ/n'_c が 1 を横切る。また試料 1004 では $\Delta E'_c = 5.1 \text{ meV}$ のとき温度 $T_c = 170 \text{ K}$ で n_ℓ/n'_c が 1 を横切り、試料 1801 では $\Delta E'_c = 6.1 \text{ meV}$ のとき $T_c = 190 \text{ K}$ で 1 を横切ることがわかった。ここで与えた T_c は、それより低温で指数型状態の電子濃度 n_ℓ が支配的になるという臨界温度を表している。Fig.3.13 を見ると、温度の低下に対して上で与えた T_c 付近で δ の増大率が大きくなる。その原因を深い裾状態に落込んだ電子が X_3 バンドに支配的に遷移するからと考えたこととこの計算結果とは良く符合する。よってこのような P-E モデルを用いると、 $\Delta E'_c$ の値を適当に選ぶことによって δ の低温での異常増大を半定量的に説明できることがわかった。Fig.3.17 には上のような条件を満足する $\Delta E'_c$ の値に対してのみ n'_c 、 n_ℓ および E_F の温度変化を示した。

b) 電子のエネルギー分布

電子分布の計算によって得られた T_c の値が δ の異常増大の始まる温度と一致するような結果を与える $\Delta E'_c$ を固定し、P-E モデルにおける放物型状態 $N'_c(E)$ と指数型状態 $N_\ell(E)$ 内での電子のエネルギー分布を式 (3.10)、(3.11) で計算することができる。その結果を試料 1903 について Fig.3.18 に示す。図では $E_c = 0$ としてあり、 E_c より上方では $n'_c(E)$ 分布、 E_c より下方では $n_\ell(E)$ 分布を表している。温度の低下につれて全電子数が減少し、分布が低エネルギー部分に移って行く。裾状態を持つ場合には電子分布のピークエネルギーの温度変化は非常に激しい。このように温度が T_c よりも低くなると電子の分布は $n'_c(E)$ より $n_\ell(E)$ が支配的となり、低エネルギーの裾部分に偏ってくることが確認できた。

次に指数型裾状態の深さを見積ってみる。裾状態の平均深さを、状態密度が $E = E_c$ における状態密度の $1/e$ に減衰するエネルギー E_ℓ と定義する。 E_c から測った深さ ΔE_ℓ はこの P-E モデルでは

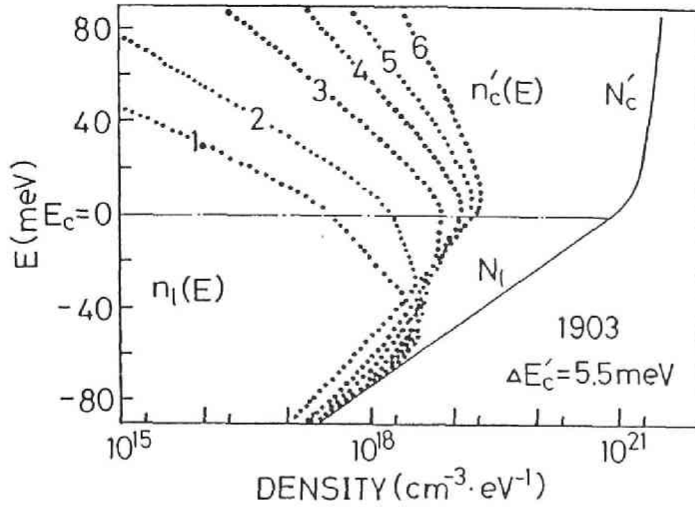


Fig.3.18 P-Eモデルによる状態密度分布曲線 N'_c , N_l および電子のエネルギー分布曲線 $n'_c(E)$, $n_l(E)$ 。試料は1903でパラメータは温度 T ; 1) 77K, 2) 100, 3) 140, 4) 180, 5) 220 および 6) 300。 $T_c = 180$ K で $n_l/n'_c = 1$ 。

$$\Delta E_\ell = E_c - E_\ell = 2 \Delta E'_c \quad ,$$

のように表せる。この $\Delta E'_c$ に上に記した各試料に対する値を代入すると、試料1004 では $\Delta E_\ell = 10$ meV, 1903 では11 meV, 1801 では12 meVを得た。結局 N_D が大きいほど裾状態の深さ ΔE_ℓ も大きいという関係を得、それは δ の異常増大が N_D が大きいほど大きいという関係と対応していることが確認できた。

3.8 ま と め

GaP の不純物ドーブ効果として以下のような結果が得られた。

N_D の増加につれて光学ギャップは $E_{g10} = 2.233 - 1.39 \times 10^{-8} N_D^{1/3}$ に従って減少した。このことより、平均的な放物型バンド端が禁制帯中へ移動することがわかった。

300 Kにおける $\alpha_t(300)$ バンドや $\alpha_1(300)$ バンドのピーク値 $\alpha_{tp}(300)$ や $\alpha_{1p}(300)$ は n_c に比例して増大し、 $n_c(300) = 1.03 \times 10^{16} \alpha_{1p}(300)$ を得た。よって $\alpha_1(300)$ バンドのピーク吸収断面積 $\sigma_{1p}(300)$ は一定で $9.71 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ である。 $F_D(300)$ は N_D の増加と共に増大し、 $F_D(300) = -0.464 + 2.85 \times 10^{-2} \log N_D$ の関係を得た。その原因は $R_D(300)$ の増大にある。 $\eta_{eq}(T)$ の一般的な温度依存性を得、それは N_D や欠陥の有

無に依らないことがわかった。

N_D の増加に伴う δ (300) の増大によって、ドナードーピングに基づく放物型伝導帯端の平均エネルギーの低下が確認できた。 N_D が 2×10^{17} から $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ に増加するとき、 ΔE_c と ΔE_v は約 5 meV でギャップの縮み ΔE_{g10} は 10 meV であった。Mahan のモデルによる計算値は $\Delta E_c = 8.8 \text{ meV}$, $\Delta E_g = 18.8 \text{ meV}$ であり、実験結果の比較的良好な近似を与える。よって伝導帯端の移動の機構は電子間交換相互作用と電子-ドナー間クーロン相互作用で説明できるものと考えられる。

高ドーピング試料ではドナーイオンによる電界やドナーの不均一分布によって誘起されたポテンシャルの深いゆらぎのために放物型伝導帯底に深い裾状態が形成される。低温では X_1 バンドの電子がこの深い裾状態に分布するために δ が異常増大する。このとき、ポテンシャルの深い部分に落込んだ局所的な電子の平均的な有効質量 m_1^* は充分大きくなることができず、 m_2^*/m_1^* は低ドーピング試料のように小さくならない。以上のように δ や m_2^*/m_1^* の温度変化とその N_D 依存性には、不純物ドーピングによる放物型伝導帯端の移動とその底に形成される深い裾状態の 2 つの効果が明瞭に現れることがわかった。

上記のような議論は、裾状態を有した変形バンド端に対する状態密度モデルを用いた電子の統計分布計算によって裏付けすることができた。このモデル計算によると、 N_D が 8.7×10^{17} , 2.09×10^{18} および $5.89 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ に対して裾状態の“平均深さ”はそれぞれ 10, 11 および 12 meV と評価された。

この章で得られた成果の重要性および位置づけは以下のようである。

通常不純物ドーピングによるバンド端変形は基礎吸収端の変化によって調べられることが多い。しかしこの場合には伝導帯端と価電子帯端に及ぼす効果を分離することがかなり難しい。本研究ではバンド端変形を調べる目的に対して GaP の“ $X_1 - X_3$ 吸収バンド”を利用する方法を初めて提案した。この方法は価電子帯端を切り離した伝導帯端のみに現れる効果を定量化できる特徴を持っている。さらに精密な測定および“ドナー電子吸収バンド”の分離を行うことによって変形した伝導帯端の有効質量の変化をも定量化できる特徴を持っている。また“ $X_1 - X_3$ 吸収バンド”の温度依存性によって従来調べるのが困難であった深い裾状態の分布や電子がそこに偏在するときの有効質量の変化に対する情報を得ることができるようになった。また簡単な状態密度モデルで裾状態の分布も評価した。従来

290 Kのような温度で測定した“混成吸収バンド”に理論 α_1 曲線をフィットさせることによってGaPの δ や m_2^*/m_1^* を決定していた。しかし本研究の結果は、高ドーピング試料ではそのような高温においても α_D 成分の補正が特に m_2^*/m_1^* に対して重要であることを初めて指摘した。

本研究で提案した類似の方法をGaAsやGeの価電子帯間遷移に基づく特異吸収バンドに適用すれば、不純物アクセプターのドーピングやその補償による価電子帯端のみの変形を同様に解析できる可能性がある。このような解明はGaAsの電氣的・光学的素子の設計や超格子素子の実用化にとって非常に重要である。また α_t (300)バンドや α_1 (300)バンドのピーク吸収係数の測定によってGaPウェーハのキャリア濃度を算出できるようにした点も工学上重要である。

付 録

伝導帯端の移動エネルギーの計算(Mahanのモデル)²⁰⁾

電子間交換相互作用エネルギーは

$$E_{ce} = \frac{e^2 k_F}{\pi \epsilon} \Lambda \quad , \quad (3A-1)$$

で表される。 k_F はフェルミ波数、 Λ は異方性に関する定数で、それぞれ次式で与えられる。

$$k_F = (3 \pi^2 n_c / M_c)^{1/3} \quad , \quad (3A-2)$$

$$\Lambda = (m_\ell / m_t)^{1/3} (\tan^{-1} \beta) / \beta \quad , \quad (3A-3)$$

$$\beta = [(m_\ell - m_t) / m_t]^{1/2} \quad .$$

上式の M_c は伝導帯の等価谷の数(ここでは6とする)、 m_t と m_ℓ は横方向と縦方向の有効質量でそれぞれ0.2と1.7とする。²¹⁾

電子-ドナー間クーロン相互作用エネルギーは

$$E_{cc} = \frac{e^2 k_s}{8 \epsilon} \quad , \quad (3A-4)$$

と表される。 k_s はスクリーニング波数で

$$k_s = (6 \pi e^2 n_c / \varepsilon E_F)^{1/2} , \quad (3A-5)$$

である。 E_F はフェルミエネルギーで

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2 m_d} , \quad (3A-6)$$

である。状態密度有効質量 m_d は

$$m_d = (m_\ell m_t^2)^{1/3} , \quad (3A-7)$$

とする。

エネルギーギャップの縮みは

$$\Delta E_g = E_{ce} + \Sigma_{hc} , \quad (3A-8)$$

で表され、電子-正孔間の相関エネルギー Σ_{hc} は

$$\Sigma_{hc} = \frac{2e^2 (0.8)}{\pi \varepsilon} \left(\frac{m_h \omega_p}{2 \hbar} \right)^{1/2} , \quad (3A-9)$$

で与えられる。正孔の有効質量には $m_h = 0.653$ を用いる。²²⁾ プラズマ周波数 ω_p は次式で表される。

$$\omega_p = (4 \pi n_c e^2 / m_i^*)^{1/2} . \quad (3A-10)$$

式(3A-8)では、 E_{cc} の項が正孔-ドナー間の相互作用エネルギーと相殺している。

なお $m_i^* = 3 / (2 / m_t + 1 / m_\ell)$ で与えられる。

N_D に対応する n_c を変数として上式を計算した結果、伝導帯端の移動エネルギー

$\Delta E_c = E_{ce} + E_{cc}$ は N_D に対して Fig.3A-1 に示すように増大した。この増大は $N_D = 0$ に対するものである。

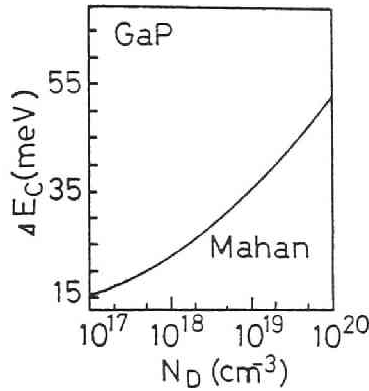


Fig. 3A-1 N_D に対する理論値 ΔE_c の曲線。

第3章の参考文献

1. F. Stern : Phys. Rev. **148** (1966) 186.
2. P. D. Dapkus, N. Holonyak, Jr. and J. A. Rossi : J. Appl. Phys. **40** (1969) 3300.
3. C. J. Hwang : Phys. Rev. **B2** (1970) 4126.
4. P. E. Gregory, W. E. Spicer, S. Ciraci and W. A. Harrison : Appl. Phys. Lett. **25** (1974) 511.
5. H. Hasegawa and T. Sawada : J. Vac. Sci. Technol. **16** (1979) 1478.
6. D. S. Lee and J. G. Fossum : IEEE Trans. Electron Dev. **ED-30** (1983) 626.
7. J. G. Fossum, R. P. Mertens, D. S. Lee and J. F. Nijs : Solid-State Electron. **26** (1983) 569.
8. T. E. Zipperian and L. R. Dawson : J. Appl. Phys. **54** (1983) 6019.
9. 中田淳一, 井村 健 : 応用物理 **54** (1985) 65.
10. J. I. Pankove : Phys. Rev. **140** (1965) A2059.
11. C. Haas : Phys. Rev. **125** (1962) 1965.
12. P. A. Wolff : Phys. Rev. **126** (1962) 405.
13. J. I. Pankove : Prog. Semicond. **9** (1965) 48.
14. M. B. Panish and H. C. Casey, Jr. : J. Phys. Chem. Solids **28** (1967) 1673.
15. H. C. Casey, Jr. and F. Stern : J. Appl. Phys. **47** (1976) 631.

16. E. O. Kane : Phys. Rev. **131** (1963) 79.
17. B. I. Shklovskii and A. L. Efros : *Electronic Properties of Doped Semiconductors* (Springer, Tokyo, 1984).
18. T. Endo, Y. Nakanishi and T. Wada : *Proc. Int. Conf. Defects and Radiation Effects in Semiconductors, Oiso, 1980* (Inst. Phys. Conf. Ser. **59**, 1981) p. 299.
19. A. N. Pikhtin and D. A. Yaskov : Phys. Stat. Solids **34** (1969) 815.
20. G. D. Mahan : J. Appl. Phys. **51** (1980) 2634.
21. H. C. Montgomery : J. Appl. Phys. **39** (1968) 2002.
22. M. Cardona : *Semiconductors and Semimetals*, ed. R. K. Willardson and A. C. Beer (Academic, Orlando, 1966) Vol. **3**, p. 151.

第4章 照射された GaP 中の深い準位

4.1 序 論

Si では成し得ない光学素子の開発の要望が高く、近年化合物半導体材料が種々期待されている。GaPは2次元表示素子^{1,2)}としての集積化が考えられており、このような場合には成長材料自体の欠陥制御と共に劣化³⁻⁵⁾に関する欠陥と不純物に基づく深い準位の解明も今まで以上に要求されるであろう。

GaPの成長欠陥については幾つかの報告がある。Tell and Kuijpers⁶⁾は窒素Nをドーピングした気相成長GaPについて6つの電子トラップを見い出しているが、それらを具体的な欠陥の構造と結びつけるまでには到っていない。一方、ESRの研究ではGaPの具体的な欠陥が2・3報告されている。Kaufmannら⁷⁾はLEC成長のGaPにおいて、Ga位置をPが置換したantisite欠陥 P_{Ga} を見い出し、それが非放射再結合中心として働くことを提案した。Kennedy and Wilsey^{8,9)}は電子線照射したGaPで、 P_{Ga} 欠陥の他に孤立したGa空孔や不純物と結び付いた P_{Ga} 欠陥を見い出している。

GaP発光ダイオードの劣化の機構に関しては幾つかのモデル¹⁰⁻¹⁵⁾が提唱されている。しかし劣化の原因は使用条件によっても異なると言われており、統一的な見解が定まっていないのが現状である。LEDの多機能化や高効率化、あるいはGaP太陽電池の開発には、高ドーピングに伴うバンド端変形と共に、再結合中心の導入の問題も解決しなければならない。

電子線(1MeV)照射したn形GaPに導入される深い準位についてはLang and Kimerling¹⁶⁾によって5つの電子トラップが報告されている。しかし導入された準位がどのような欠陥であるかということは皆目わかっていない。Mooneyら¹⁷⁾はp形GaPに2 MeVの電子線を照射し、ESRとDLTSの実験を合せて、 $E_v + 0.64\text{ eV}$ の準位がGa空孔であると言っている。

GaPやGaAsを中心としたⅢ-V化合物半導体の深い準位についてはMircea and Bois¹⁸⁾やLang¹⁹⁾が半導体欠陥国際会議の会議録にまとめているが、GaPはGaAsに比べるとまだまだ報告が少ない。上で述べたように、具体的な構造としてわかっている欠陥も極めて少なく、放射線劣化の機構の解明とその対策のためにもさらに多くの深い準位に関するデータを蓄積する必要があるだろう。

この章ではまずドナー濃度の異なる多くのLEC 成長のGaP 試料に対して、DLTS 法によってドーピングと関連する多くの準位を見出す。そしてそのような準位のエネルギーや密度とドナー濃度の関係を明らかにする。次に電子線を照射して欠陥を導入し、そのエネルギー準位を明らかにする。また準位の密度と照射量の関係を明らかにする。このような照射欠陥の準位に対する情報は、第5 および7 章で、照射されたGaP の光学的性質を考察するときにも利用する。

4. 2 試料準備と照射

抵抗測定用の試料はドナー濃度 N_D の異なるLEC 成長GaP ウェーハから直方体状に切り出し、エッチング後蒸着によって4 つの電極を付けた。蒸着はIn → Ni → Au の順に行い、それを水素気体中で450 °C で20~25分間加熱することによってオーミックコンタクトとした。ドーパントはTe またはS で N_D は $3 \times 10^{17} \sim 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の範囲に分布していた。

光学測定用の多くの試料について、うず電流法でキャリア濃度 n_c を得た。その内の一部の試料に対しては van der Pauw 法でホール測定も行い、それによって得たキャリア濃度 n_c^H と n_c を比較することによって n_c の見積りの妥当性を確認しておいた。ホール測定用の試料は正方状の板状に切り出し、エッチング後試料の四隅に4 つのオーミック電極を付けた。

ドーパントとしてTe またはS をドーブしたLEC 成長のn 形GaP ウェーハから数mm 程度の大きさの試料を切り出し、エッチング後オーミック電極とショットキー電極を試料の両面に付け、DLTS 測定用のダイオードを形成した。試料の厚みは50 ~ 200 μm で、オーミック電極の付け方は抵抗測定試料と同じである。ショットキー電極にはAu を用い、試料温度120 ~ 130 °C でAu をスポット状に蒸着した。スポットの直径は0.8 ~ 1.8 mm である。その後200 ~ 250 °C で10 分間加熱処理をすることによって電極を安定させた。 N_D は $5 \times 10^{14} \sim 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の範囲に分布していた。ショットキーダイオードを形成した試料はTO-8 ヘッダーに乗せ、オーミック電極側をドータイトでヘッダーに接着した。ショットキー電極側にはドータイトで金線を付け、それをヘッダーの上部ピンに接続した。以後特に明記しない場合のドーパントはTe である。

抵抗測定試料と DLTS 試料の電子線照射は第 7 章の Fig.7.1 に示すような方法で行い、電子線のエネルギーは 10 MeV とした。抵抗測定試料はアルミ箔で包み、上面電極側から、DLTS 試料はヘッダーに取り付けたままでショットキー電極側からそれぞれ照射した。このような試料を多数作製し、照射量 ϕ を $5 \times 10^{13} \sim 2 \times 10^{17} \text{ electrons/cm}^2$ の範囲で変えて照射した。

4. 3 DLTS の測定方法と解析方法

試料の抵抗の測定は四端子法で行い、抵抗率 $\rho (\Omega \text{ cm})$ を算出した。抵抗測定は電子線の照射前後で行った。

DLTS 試料は DLTS 測定の前に、ダイオード特性を調べるために電流 (I) - 電圧 (V) および容量 (C) - 電圧 (V) 特性を測定した。 I - V 特性によって逆方向耐圧が充分であることを確認し、 C - V 特性によって良好なショットキー空乏層の形成を確認すると共にドナー濃度を算出した。またトラップ濃度の算出のために DLTS 信号と共に C_0 - T の測定もしておいた。 C_0 は逆バイアス平衡時の容量、 T は温度 (K) である。 I - V と C - V の測定は室温で行った。

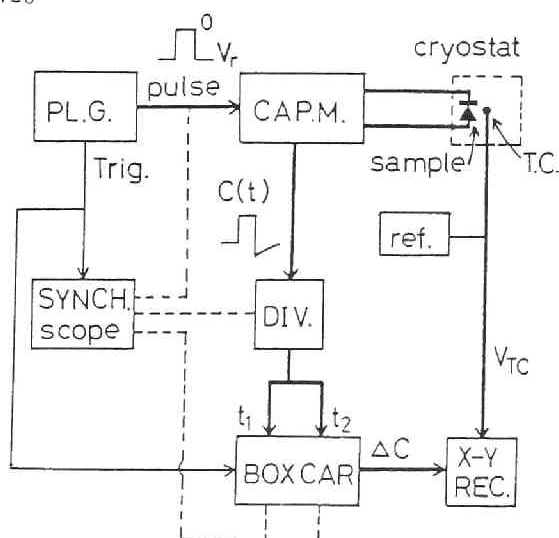


Fig. 4. 1 DLTS測定系のブロック図。記号の意味を以下に記す。
 PL.G.: パルス発生器, CAP.M.: 容量計, DIV.: 分圧器,
 BOX CAR: ボックスカー積分器, X-Y REC.: X-Yレコーダー, T.C.: 熱電対, ref.: 参照(0°C)熱電対。
 シンクросcope (SYNCH. scope) は波形観測とサンプリングのゲートパルスの時刻を説定するために使用する。

DLTS の測定系のブロック図をFig.4.1 に示し、図に従って測定系を簡単に説明する。パルス発生器でゼロバイアス（あるいは順バイアス）電圧パルスを形成し、これを試料に印加して注入パルスとする。パルス幅は約 3 msec とし、パルス終了後、逆バイアス V_r を与え、パルス間隔を 60 msec とした。 V_r は標準を 3 V とした。この電圧パルスは容量計を通して、クライオスタットの試料ホルダーに取り付けた試料に印加する。電圧パルスに応答する容量の時間変化 $C(t)$ は 1 MHz の周波数で容量計で測定し、容量を電圧に変換する。容量信号は分圧器で電圧を減衰した後ボックスカー積分器に導入する。パルス終了後の $C(t)$ はボックスカー積分器で時刻 t_1 、 t_2 でサンプリングし、その差分 $\Delta C = C(t_1) - C(t_2)$ を直流信号に平滑化して X-Y レコーダーに導入する。クライオスタットの試料ホルダーにはクロメル-アロメル熱電対を接着し、試料温度 $T(K)$ に相当する熱電対起電圧 V_{TC} を X-Y レコーダーに導入する。レコーダーでは ΔC を V_{TC} に対して記録した。 $\Delta C - V_{TC}$ あるいは $\Delta C - T$ を以後 DLTS 信号と呼ぶ。試料は液体窒素を用いて冷却し、ヒーターを併用して試料温度を 77 ~ 400 K の範囲で掃引した。

次に DLTS 測定によって得られる電子トラップの濃度や活性化エネルギーなどの値の算出法を必要分だけ極く簡単に記述する。DLTS の原理的な説明は既に多くの文献で報告されている²⁰⁻²⁴⁾ので、できるだけ省略する。

ショットキーダイオードを形成した試料の N_D は空乏層近似の結果から得られる式

$$C_s^{-2} = \frac{2}{q \epsilon N_D} (V_r + V_d) \quad [F/m^2]^{-2}, \quad (4.1)$$

を使って算出する。ここで ϵ は誘電率で GaP に対して 8.85×10^{-11} (C/V·m) を用い、 V_d は拡散電位、 V_r は逆方向を正電圧にとる。 C_s は単位面積当りの容量である。 $C - V$ 測定の結果を C_s^{-2} 対 V_r にプロットし直すと、その直線部分の傾きから N_D 、切片から V_d が得られる。また空乏層幅 W_s は

$$W_s = \sqrt{\frac{2 \epsilon}{q N_D}} (V_r + V_d)^{1/2} \quad [m], \quad (4.2)$$

で与えられる。

トラップの濃度 N_t は DLTS 信号 $\Delta C = C(t_1) - C(t_2)$ の温度 T_m におけるピーク値

$\Delta C(T_m) = |C(t_1) - C(t_2)|_{\max}$ から次式を使って算出する。

$$N_t = 2 N_D \frac{|C(t_1) - C(t_2)|_{\max}}{C_0} \left(\frac{W_s}{y_{TN}} \right)^2 \times \frac{1}{\exp(-t_1/\tau_m) - \exp(-t_2/\tau_m)} \quad [\text{m}^{-3}], \quad (4.3)$$

ここで y_{TN} は有効な接合容量幅（逆バイアス印加時にフェルミ準位とトラップ準位が交わる点までのショットキー接合からの距離）で、 $W_s/y_{TN} = 1$ で近似する。 τ_m は温度 T_m で DLTS 信号がピークを示すときの時定数で

$$\tau_m = \frac{t_1 - t_2}{\ln(t_1/t_2)} \quad [\text{sec}], \quad (4.4)$$

で与えられる。

トラップの活性化エネルギー ΔE_t は次のようにして求めることができる。トラップ準位に捕獲された電子の放出割合 e_n は

$$e_n = a_n T^2 \exp\left(\frac{-\Delta E_t}{kT}\right) \quad [\text{sec}^{-1}], \quad (4.5)$$

と表される。ここで e_n は時定数 τ の逆数と等しいので

$$\tau T^2 = \frac{1}{a_n} \exp\left(\frac{\Delta E_t}{kT}\right), \quad (4.6)$$

と書ける。また a_n は次式のように捕獲断面積 σ_n と関係している。

$$\sigma_n = \frac{a_n}{4\sqrt{6} \pi^{3/2} h^{-3} m_{ed} k^2} \quad [\text{m}^2]. \quad (4.7)$$

式(4.6)からわかるように、DLTS 信号がピークを示す温度 T_m で $\ln \tau_m T_m^2$ 対 $1/T_m$ のプロットを種々の t_1 と t_2 の組み合わせに対して行くと、その直線部分の傾きから ΔE_t が算出できる。このようなアレニウスプロットにおける直線の切片は $-\ln a_n$ を与えるので、 a_n の値を式(4.7)に代入すると σ_n の値が決まる。

4. 4 未照射試料中の深い準位

作製したショットキーダイオード試料の $C-V$ 特性から, C_s^{-2} 対バイアス電圧 V_a にプロットし直した図を Fig.4.2 に示す。この直線部分の傾きから求めた N_D の値は $2.23 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である。 V_d は 1.56 V, $V_r = 3 \text{ V}$ での空乏層幅 W_s は $0.0472 \text{ } \mu\text{m}$ である。

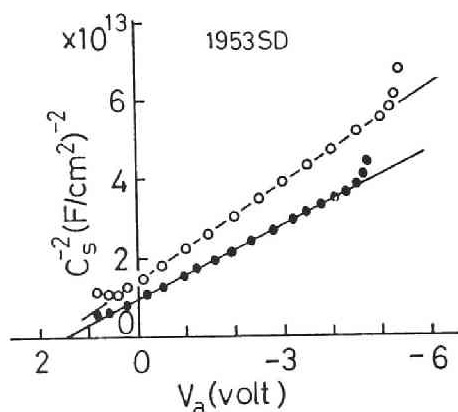


Fig.4. 2 1953SD の照射前後の C_s^{-2} 対 V_a のプロット。○- 照射前 ($N_D = 2.23 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$: Te), ●- 照射後 ($\phi = 6 \times 10^{16} \text{ el/cm}^2, 10 \text{ MeV}$)。

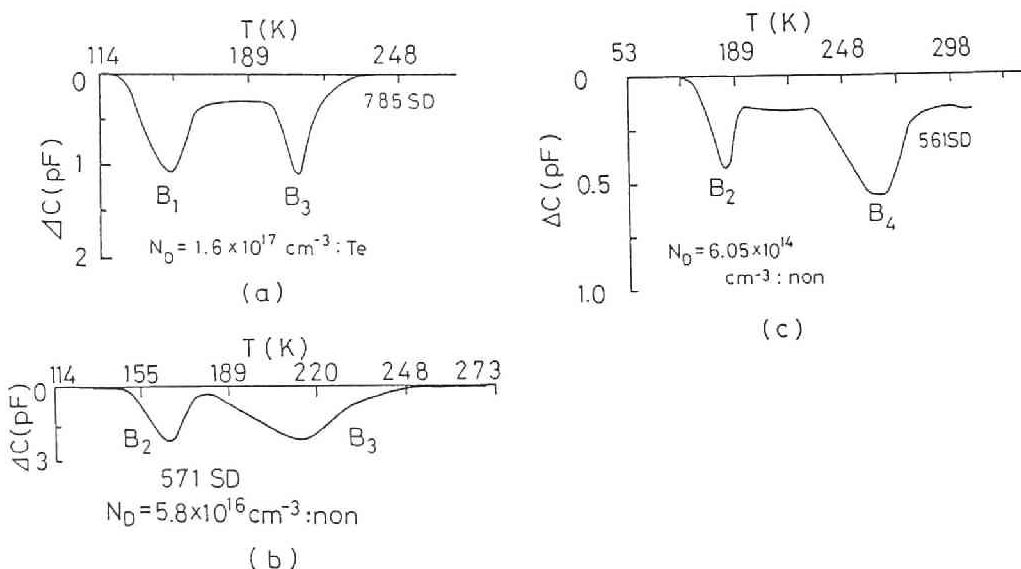


Fig. 4.3 N_D の異なる試料に対する典型的な DLTS 信号。a) 785 SD (Te), b) 571 SD (ノンドーブ), c) 561 SD (ノンドーブ)。

ドナー濃度の異なるこのような多くの試料に対してDLTS 測定を行った。以下にDLTS 信号、アレニウスプロット、活性化エネルギー、トラップ濃度の順に実験結果を示し、それぞれについて検討する。

a) DLTS 信号

未照射のLEC 成長GaP については合計4 種類のDLTS ピークを検出した。その典型的なDLTS 信号をFig.4.3 (a~c) に示す。図に示したようにピークの名称は低温側から B_1 , B_2 , B_3 および B_4 と標記する。

b) アレニウスプロット

4 種のDLTS ピークに対するアレニウスプロットをFig.4.4 に示す。これらのプロット

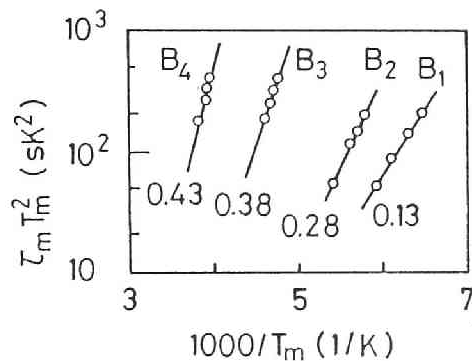


Fig. 4. 4 4種のDLTS ピーク (B_1 – B_4) に対するアレニウスプロット。図中の数値は活性化エネルギー ΔE_t (eV) を示す。

の傾きから式 (4.6) で計算した ΔE_t の値を Table 4-1 に示す。また直線を延長して求めた縦軸の切片 $-\ln a_n$ と式 (4.7) から算出した多くの試料の σ_n の平均値も Table 4-1 に記載しておく。この表には参考のために Lang and Kimerling¹⁶⁾ や Tell and Kuijpers⁶⁾ その他²⁵⁻²⁹⁾ によって報告されている GaP の ΔE_t や σ_n の値も記載しておいた。

c) 活性化エネルギー

4 種の電子トラップの ΔE_t を N_D に対してプロットした図を Fig.4.5 に示す。ただしこの図で $N_D < 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の試料は故意には不純物ドナーをドーピングしていないノンドーピング試料である。多少エネルギーのバラツキはあるが、これらのプロットから4種のレベルに分類できることがわかる。Table 4-1 に示した ΔE_t の値は Fig.4.5 に示した各プロットを平

Table 4-1 Native deep electron-trap levels in GaP.

This work				Lang ^{a)}	Tell ^{b)}			Fabre ^{c)}	Smith ^{d)}	Vessels ^{e)}
Label	ΔE_t (eV)	σ_n (cm ²)	Dopant	ΔE_t (eV)	Label	ΔE_t (eV)	σ_n (cm ²)	ΔE_t (eV)	ΔE_t (eV)	ΔE_t (eV)
B ₁	0.13	2.3×10^{-20}	Te	0.38	E ₁	0.23	4×10^{-18}	0.27	0.27	0.23
B ₂	0.28	1.6×10^{-16}	non, Te		E ₂	0.24	3×10^{-18}	0.36	0.42	0.39
B ₃	0.38	7.4×10^{-16}	non, Te		E ₃	0.29	3×10^{-18}	0.64	0.55	0.44
B ₄	0.43	2.8×10^{-15}	non, S		E ₄	0.47	3×10^{-17}	0.72	0.63	
					E ₅	0.42	$\begin{pmatrix} 1 \times 10^{-15} \\ 3 \times 10^{-17} \end{pmatrix}$	0.80	0.71	
					E ₆	0.56	4×10^{-17}	0.90	0.89	

- a) D.V.Lang and L.C.Kimerling: ref.16.
S,N-doped p⁺n diode, DLTS.
- b) B.Tell and F.P.J.Kuijpers: ref.6.
S,N-doped Schottky and p⁺n diodes.
- c) E.Fabre, R.N.Bhargava and W.K.Zwicker: ref.25.
R.N.Bhargava: ref.26.
Te,S,Se,N-doped, non-doped, Schottky, TSC.
- d) B.L.Smith, T.J.Hayes, A.R.Peadar and D.R.Wright: ref.27.
B.L.Smith: ref.28.
N-doped(S,Si,Te), Schottky, TSC.
- e) B.W.Vessels: ref.29.
S,N-doped p⁺n diode, DLTS.

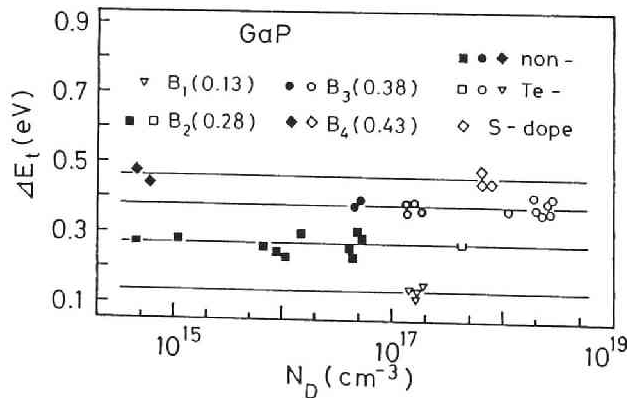


Fig. 4.5 N_D の異なる種々の試料の B_1 – B_4 レベルに対する ΔE_t 対 N_D のプロット。塗りつぶしたプロットはノンドーブ試料。中ぬきのプロットはドーブ試料を表す。

均化したもので、 B_1 (0.13 eV) , B_2 (0.28) , B_3 (0.38) および B_4 (0.43) であった。

d) トラップ濃度

DLTS 信号のピーク値 $\Delta C(T_m)$ と T_m における C_0 の値および N_D の値を用い、式 (4.3) によって算出した $B_1 - B_4$ の各レベルに対する N_t を N_D に対して Fig.4.6 にプ

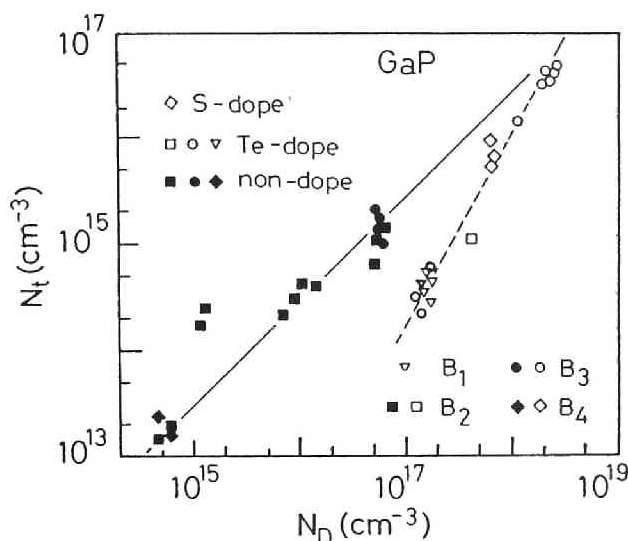


Fig.4.6 N_D の異なる種々の試料の $B_1 - B_4$ レベルに対する N_t 対 N_D のプロット。

ロットした。ノンドープ試料では実線で示したように N_t は N_D に対してほぼ線型に増大し、ドープ試料では破線で示したように $N_t \propto N_D^{1.7}$ の関係を得た。なお1つの試料に現れる各レベルを合計した総トラップ濃度は、ノンドープ試料では線型関係が変わらず、ドープ試料では $N_D^{1.4}$ に従うことがわかった。この関係を $N_D = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ まで延長したときの総トラップ濃度は約 $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ と見積られた。なお $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 程度のドナー不純物をドープすると、同じ濃度のノンドープ試料に比べて検出できるトラップ濃度は 10^{15} から 10^{14} cm^{-3} 台に減少した。

e) 欠陥レベルの検討

本実験で得られた $B_1 - B_4$ レベルの ΔE_t と σ_n の値は Table 4-1 にまとめておいたが、同表中の他の文献では N がドープされている点为本実験と異なる条件である。

$\Delta E_t = 0.13 \text{ eV}$ の B_1 レベルはこれまでには見つかっていないもので、GaP において

はかなり浅いレベルである。 B_2 レベルはノンドープ試料 ($N_D < 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) に現れ、 N_D と共にほぼ直線的に増大するので、自然ドナー（意図的にドープしない不純物あるいは成長欠陥）と関係する欠陥レベルと思われる。Te や S をドープした試料にはほとんど B_2 レベルが現れなくなるので、 B_2 に関係する欠陥は Te や S と結びついて他のもっと深いレベルに変換してしまうことが考えられる。

B_3 (0.38 eV) レベルは Lang and Kimerling¹⁶⁾ によっても見つけられており、彼らはこれをドナー (S) に関係する欠陥であると報告している。しかし本実験では S をドープした試料には現れず、Te をドープした試料とノンドープの高 N_D 試料において検出されているので、必ずしも S に関係する欠陥とは言えないと思われる。

B_4 レベルは主に S ドープ試料で検出されるので、S と関係する欠陥かも知れない。Wessels²⁹⁾ は 0.44 eV レベルを S ドナーの複合欠陥ではないかと言っており、おそらくそれは B_4 レベルと同じものであろう。

以上、極く簡単に $B_1 - B_4$ レベルの検討・比較を試みた。これらのレベルに対応する欠陥あるいは不純物がどのようなものであるかを明らかにするためには、さらに多くのデータを蓄積することがまず必須である。また他の文献におけるレベルとの比較についても、ドープされている不純物の種類や濃度を限定しておくことはもとより、成長方法による違いも大きな影響を与えると思われるので、深い準位と欠陥の究明には組織的でより多様な実験が必要であらう。

4.5 照射試料中の深い準位

照射試料の DLTS の結果を述べる前にショットキーダイオード試料の照射による特性変化を示しておく。試料は Fig.4.2 に示した 1953 SD である。照射後の $C-V$ 特性を照射前の特性と比べると全体に容量が低下した。照射による C の低下は、空乏層中に負に荷電した電子トラップが導入され、これがイオン化ドナーの正電荷を打消し、正味の電荷が減少していることに起因している。よって導入される正味の準位はアクセプター型である。

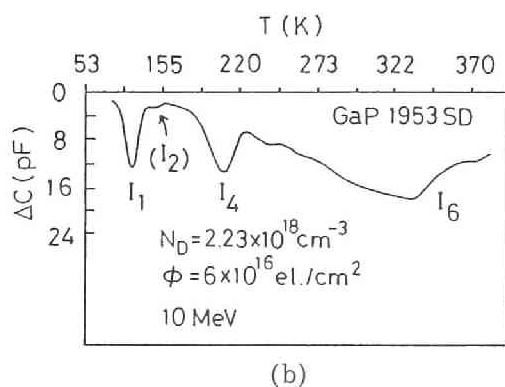
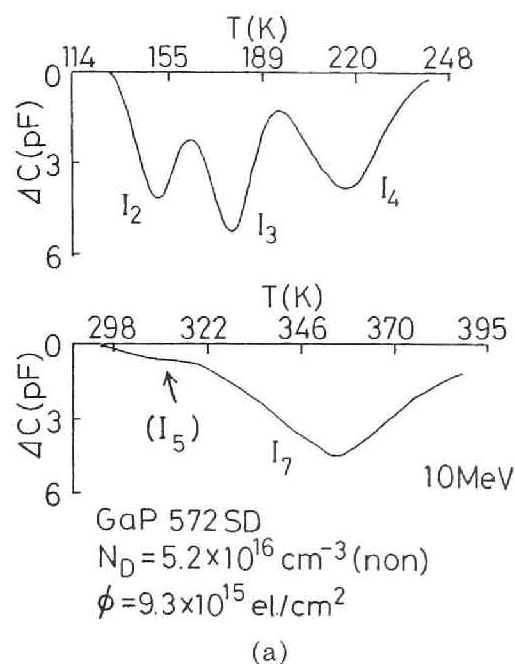
Fig.4.2 には照射後の C_s^{-2} 対 V_a のプロットも示した。 V_d は 1.92 V に、 $V_r = 3$ V での W_s は $0.0496 \mu\text{m}$ にそれぞれ増大した。この直線領域の傾きから求めた見かけのドナー

濃度の値は $2.21 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ で、照射前の値より若干減少している。このような照射による正味の N_D の減少は Buehler³⁰⁾ の解析法を実行することによっても確認できた。

ドナー濃度の異なる種々の試料について10MeV電子線を照射し、その後 DLTS 測定によって深い準位に関する情報を得た。以下にそれを示し、検討する。

a) DLTS 信号

照射後の試料には合計7種類の DLTS ピークを検出した。その典型的な DLTS 信号を Fig.4.7 (a ~ d) に示す。(a) はノンドープ試料, (b) は高濃度 Te ドープ試料,



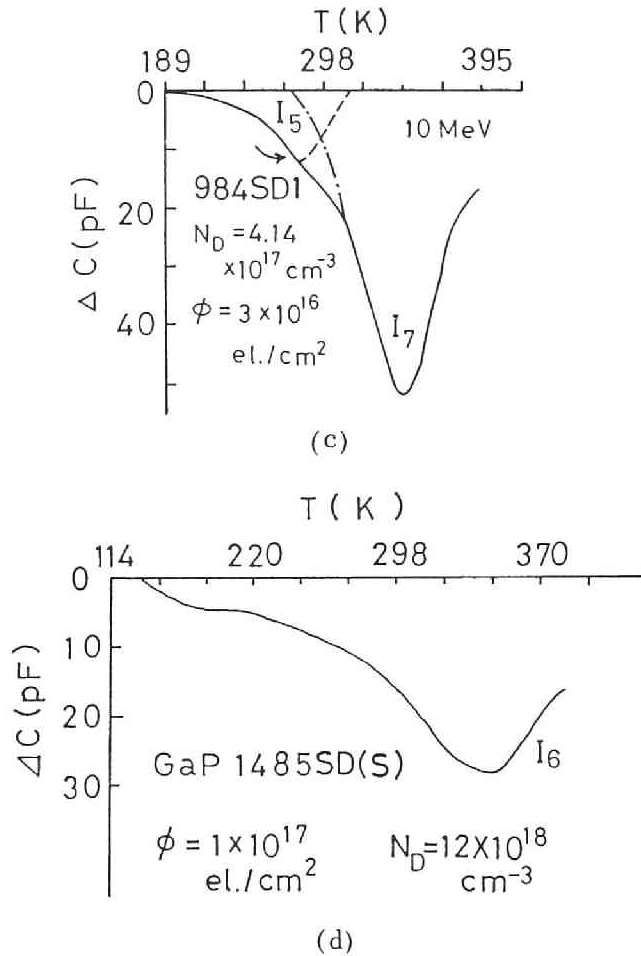


Fig.4.7 種々の試料の照射後の典型的なDLTS信号。図中の N_D の値は照射前の初期ドナー濃度を示す。a) ノンドープ試料572SD。b) 高濃度Te ドープ試料1953SD。c) 中濃度Teドープ試料984SDI。破線は引き去りによって得た I_5 ピーク。d) 高濃度Sドープ試料1485SD。

(c) は中濃度Teドープ試料および(d) は高濃度S ドープ試料であり，照射量 ϕ は試料ごとに異なる。7種類のピークは低温側から順に $I_1 \sim I_7$ と標記する。

a 図のノンドープ試料では I_2 ， I_3 ， I_4 ， I_5 および I_7 の5種のピークを検出した。 I_7 ピークは少し歪み，低温側の裾に矢印で示したようなふくらみを持っている。これが I_5 ピークであることが後でわかる。b 図の高濃度Te ドープ試料では I_1 ， I_2 ， I_4 および I_6 の4種のピークを検出した。c 図の中濃度Teドープ試料では明確なピークとしては I_7 ピ

ークしか現れなかった。しかし I_7 ピークの低温側には矢印で示したような肩が現れる。この肩は a 図の矢印で示したものと同一で、はっきり別のピークが重なっていることがわかる。そこで I_7 ピークを滑らかに延長して全信号からそれを引き去ると破線で示したようなピークが得られる。それを I_5 ピークと名付ける。d 図の S ドープ試料には I_6 ピークしか現れなかった。ピークの形は幅広く随分歪んでいる。

b) 低照射量での DLTS 信号

Fig.4.3b に示したように、ノンドープ試料には B_2 と B_3 ピークが照射前に既に存在している。よって照射後同じような温度領域に現れる DLTS ピークについては、照射前のピー

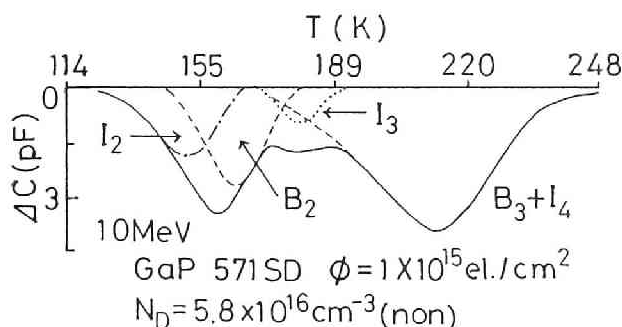


Fig. 4. 8 低照射量での DLTS 信号。試料はノンドープ 571 SD。

クと混ざることが考えられる。Fig.4.8 の実線は試料 571 SD に $\phi = 1 \times 10^{15} \text{ el./cm}^2$ で照射した後の DLTS 信号を示す。155 K より少し高温側と 220 K より少し低温側に 2 つの明瞭なピークが現れ、その 2 つのピークの間の 180 K より少し低温側に小さなふくらみが見られる。220 K 付近の明瞭なピークは Fig.4.3 b の B_3 ピークと同じ温度に現れ、しかもこのピークは Fig.4.7 a に示した I_4 ピークとも同じ温度である。したがって B_3 と I_4 とは同一欠陥に基づくものと判断できる。

Fig.4.8 の 155 K 付近のピークは Fig.4.3b に示した B_2 と Fig.4.7a に示した I_2 ピークとも温度が異なり、ちょうどそれらの中間に位置している。つまりこのピークは B_2 と I_2 ピークの合成であり、Fig.4.8 の一点鎖線と破線で示したように I_2 ピークと B_2 ピークにきれいに分離することができる。このように照射量が低い場合にはピークが合成されてあたかも別の新しいピークのように見なされる危険性があり、注意すべきである。189 K 付近のふくらみから、破線で示した B_2 ピークを引き去り、さらに $B_3 + I_4$ ピークを高温側

と対称的に低温側に延長した破線を引き去ると点線で示したようなピークが残る。このピークの温度はFig.4.7a に示した I_3 ピークの温度と近いので、このふくらみは I_3 ピークに原因していることがわかった。

c) アレニウスプロット

種々の試料に対して照射後現れた全ピークに対するアレニウスプロットをFig.4.9 にまとめて示す。その傾きから算出した活性化エネルギーの値をTable 4-2 にまとめておく。

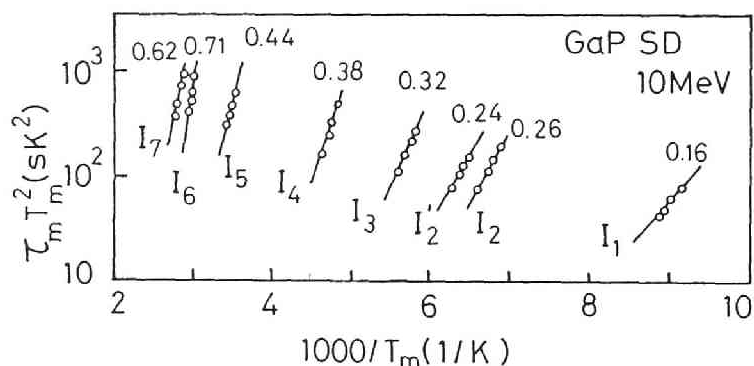


Fig. 4.9 種々の試料で照射後検出された7種のDLTSピークに対するアレニウスプロット。
 I_2 はアニール後現れたピークで第6章で述べる。

Table 4-2 Deep electron-trap levels in irradiated GaP.

This work (10MeV-electron)					Lang ^{a)}		Brailovsky ^{b)}	
Label	ΔE_t (eV)	σ_n (cm ²)	η_t (cm ⁻¹)	Dopant	Label	ΔE_t (eV)	ΔE_t (eV)	Dopant
I_1	0.16	6.2×10^{-17}	0.73	Te	E_1	0.14	0.19	Te
I_2	0.26	9.7×10^{-16}	0.72	non(Te)	E_2	0.23	0.23	Te
I_3	0.32	1.9×10^{-15}	0.70	non	E_3	0.32	1.2	non, Te
$I_4(B_3)$	0.38	2.8×10^{-15}	0.36*	non, Te	E_4	0.48		
I_5	0.44	1.4×10^{-17}	0.27	Te(non)	E_5	0.62		
I_6	0.71	2.8×10^{-14}	0.67	Te, S	E_6	0.74		
I_7	0.62	3.3×10^{-16}	0.54	non, Te				
I_2^{**}	0.24	3.6×10^{-16}	—	Te				

* Total introduction rate.

** Detected after 150°C annealing.

a) D.V.Lang and L.C.Kimerling: ref.16.

S,N-doped p+n diode, 1MeV-electron, DLTS.

b) E.Yu.Brailovsky et al.: ref.31.

Non-doped or Te-doped Schottky diode, 1MeV-electron, TSC.

同表には σ_n の平均値も記載した。参考のためにLang and Kimerling¹⁶⁾やBrailovskyら³¹⁾によって報告されている1MeV電子線照射によって導入される電子トラップの ΔE_t の値も示しておいた。

d) 活性化エネルギー

N_D の異なる多くの試料について照射量を変えてDLTS測定を行った。照射によって導

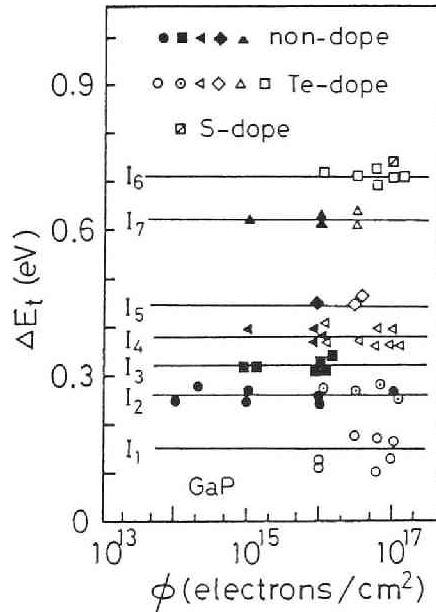


Fig.4.10 N_D の異なる種々の試料における7種のレベルの ΔE_t 対 ϕ のプロット。

入された7種のレベルに対する ΔE_t の値を ϕ に対してFig.4.10にプロットする。Table 4-2に示した ΔE_t の値はこれらのプロットを平均化したもので、 I_1 (0.16eV), I_2 (0.26), I_3 (0.32), I_4 (0.38), I_5 (0.44), I_6 (0.71) および I_7 (0.62) であった。なおそれぞれのレベルの ΔE_t の N_D 依存性や ϕ 依存性を見い出すことは困難であった。

e) トラップ濃度と照射量

照射によって導入されるトラップの濃度 N_t は ϕ に深く関係する。7種のレベルの N_t の値をまとめて ϕ に対してプロットした図をFig.4.11に示す。 N_t は ϕ に対して直線的に増大し、実線で示したように、平均トラップ濃度 \bar{N}_t は

$$\bar{N}_t = \bar{\eta} \phi \quad [\text{cm}^{-3}], \quad (4.8)$$

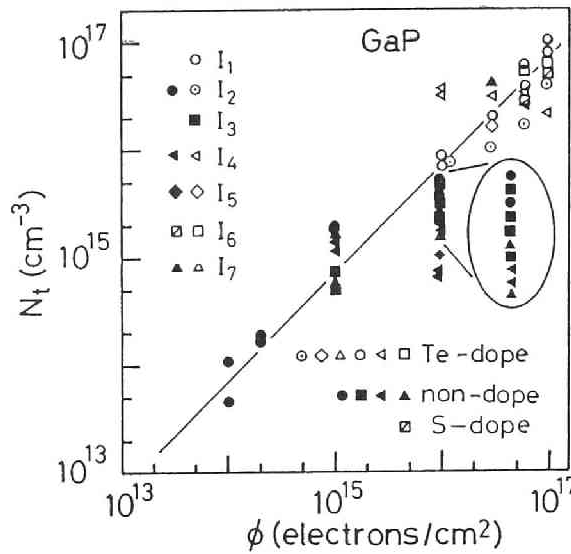


Fig. 4.11 N_D の異なる種々の試料における7種のレベルの N_t 対 ϕ のプロット。

のように表せた。比例定数の $\bar{\eta} = 0.7 \text{ (cm}^{-1}/\text{el.)}$ は各レベルの平均的なトラップ導入率（1個の電子線が1cm進む当り）に相当する。総トラップ導入率の値はこの値の2倍程度であった。ノンドープ試料では $\phi = 10^{16} \text{ el./cm}^2$ あたりから N_t が飽和し始めるように見える。照射によってトラップが導入されるにつれてフェルミ準位が下がり、また全キャリアが捕獲されてしまうと、それ以上のトラップの増加に対して電子を捕獲している有効なトラップの数は増えないので、見かけ上 N_t が飽和するようになるのである。

さてこれら7種のレベルの内、 I_4 レベルの $N_t - \phi$ を別個に調べると特異的であることがわかる。幾つかの試料について照射前の B_4 レベルの N_t と照射後の I_4 レベルの N_t を同一グラフ上にプロットしてみたのが Fig.4.12 である。 B_3 レベルは照射後 I_4 レベルに名称が変わるが、その N_t は未照射時の値から ϕ と共に減少する。このトラップ濃度の減少を図のような直線で平均化し、トラップ減少率を次のように定義して計算すると、

$$\frac{\Delta N_t}{\phi} = \frac{N_t(B_3) - N_t(I_4)}{\phi} = 0.19 \text{ [cm}^{-1}\text{]}, \quad (4.9)$$

を得た。 B_3 レベルの初期濃度が十分に高い場合にはこのように明らかにその濃度は照射によって減少する。しかしその初期濃度が低い場合には照射によって減少することも増加

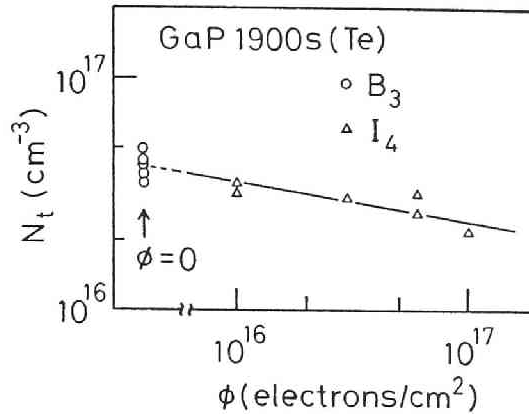


Fig.4.12 B_3 (I_4) レベルの N_t の照射変化。 B_3 レベルは未照射時に検出され、 I_4 は照射後 B_3 と同じ温度に現れる DLTS ピーク。試料の N_D は $1.94 \times 10^{18} \sim 2.74 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ に分布していた。

することもあった。

f) 各レベルのトラップ導入率

ここでは各々のレベル毎のトラップ導入率 $\eta_t = N_t / \phi \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ の値を示す。Table 4-2 に示した η_t の値は各レベル毎に平均したものである。 I_4 レベルの η_t はノンドープ試料によって求め、 B_3 レベルの寄与は補正していない。

g) 欠陥レベルの比較・検討

電子線を照射して導入される7種の電子トラップに対する考察を以下に行う。

I_1 レベルは Te ドープ試料にしか現れないので、Brailovsky ら³¹⁾ が 0.19 eV レベルに対して推測している Te が関係した複合欠陥と思われる。

I_2 レベルは ϕ の全領域にわたって現れるが高濃度 Te ドープ試料ではピークが極めて小さい。 I_2 ピークはノンドープと中濃度 Te ドープ試料では顕著に現れるので、この照射欠陥は Te ドナーと結びついて他の複合欠陥に変わるような欠陥であろう。また 10 MeV 照射による特有の欠陥と思われる。

I_3 レベルはノンドープ試料にのみ検出される特徴のある欠陥である。ただし Lang and Kimerling¹⁶⁾ によると 1 MeV 電子線照射した S, N をドープした試料でも同じエネルギーを持った E_3 レベルが見い出されている。

I_4 レベルは B_3 レベルと同一欠陥である。高濃度 Te ドープ試料では照射によってこ

のレベル (B_3) の濃度が減少する。成長時に高濃度に存在していた antisite 欠陥が照射によって他の欠陥に変換すると考えれば、 I_4 (B_3) レベルの起源を antisite 欠陥としても良いかも知れない。⁷⁻⁹⁾ 0.38 eV の準位エネルギーは P_{Ga} 欠陥の第一イオン化エネルギー 0.4 ~ 0.6 eV³²⁾ と割合近い値である。

I_5 レベルは高い照射量の Te ドープ試料で I_7 ピークの裾の明瞭な肩として初めて現れたものであり、この意味で、照射後単独の大きなピークとして現れる Lang and Kimerling¹⁶⁾ の報告する E_4 (0.48 eV) レベルとは違うものであり、10 MeV 照射に特有の欠陥であろう。

I_6 レベルおよび I_7 レベルは Lang and Kimerling¹⁶⁾ による E_6 および E_5 レベルと基本的には同一欠陥に基づくものと思われる。しかし本実験による I_6 と I_7 ピークは非常に幅広く、単純な単一欠陥によって生じているとは思われない。本実験では電子線エネルギーが非常に高いので相当複雑な欠陥も導入されていると考えられる。このような状況は中性子線を照射した典型的な場合に類似している。上記のような幅広い DLTS 信号の実験曲線と、単一のエネルギー準位によって生じる DLTS 信号のシミュレーション曲線の比較は付録で記述する。

4.6 照射試料の抵抗変化

光学素子の電氣的な分離を目的に電子ビームを照射する場合 (第7章参照) には照射損

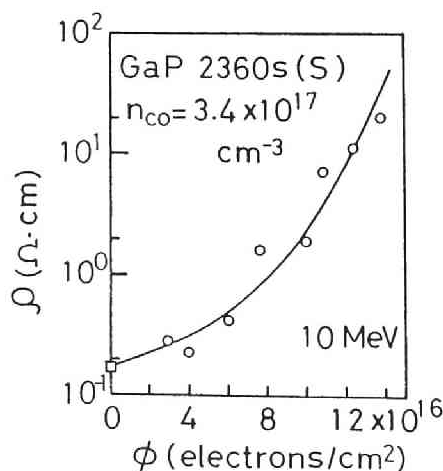


Fig.4.13 S ドープ試料の 10 MeV 電子線照射による $\rho - \phi$ プロット。四角プロットは ρ_0 を表す。温度は室温。

傷領域の抵抗の大きさが問題となる。そこでこの節では10 MeV 電子線の照射による GaP の抵抗率の変化を調べる。

Fig. 4.13 にS ドープ試料の照射量 ϕ に対する抵抗率 ρ の変化を示す。 ϕ の増加と共に ρ が増大するのは、キャリアが導入された捕獲準位にトラップされて n_c が減少することと、損傷による散乱のために電子の移動度 μ が低下するためである。照射による伝導帯からのキャリア除去(carrier removal)に関しては第5章でも詳しく述べるが、電子が1 cm進む当りのキャリア除去率(carrier removal rate) $R_c = \Delta n_c / \phi$ の値は光学測定の結果,S ドープ試料では $5.8 \text{ cm}^{-1}/\text{el.}$ であった。実験した照射量の範囲では Brailovsky らによれば μ よりも n_c の減少の効果の方が支配的である³¹⁾ したがって ρ が急激に増大するのは n_c が急激に減少するためと考えてよい。たとえば図の試料では初期キャリア濃度 n_{c0} は $3.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であり、 $R_c = 5.8 \text{ cm}^{-1}/\text{el.}$ を使ってキャリアがちょうどなくなる ϕ の値を計算すると $5.9 \times 10^{16} \text{ el./cm}^2$ である。その値は ρ が急に立ち上がる時の ϕ とほぼ等しい。

本実験の ϕ の範囲では ρ の増大は2桁に留まっており、 ρ が立ち上がりかける領域のみを図示した。しかしこの増大はさらに ϕ を増加すればもちろん続き、数桁に渡って変化する。Wada and Uemura³³⁾ による 7 MeV 電子線照射の GaP の $\rho - \phi$ 曲線では ρ の立ち上がり領域を少し越える ϕ では絶縁体の領域にまで ρ が増大することが分っている。したがって初期キャリア濃度の分っている GaP を電氣的に分離するには、 $R_c \phi$ の値が n_{c0} を少し上回る照射量で照射しておけば間違いなく高抵抗層が得られ、分離できる。なお超高压電子顕微鏡のように電子ビームを収束すれば $10^{18} \sim 10^{19} \text{ el./cm}^2$ の照射量は容易に得られる。

4.7 ま と め

未照射 GaP からは4種の DLTS ピークが検出され、ノンドープ試料からは B_2, B_3, B_4 , 中濃度 Te ドープ試料では B_1, B_3 , 高濃度 Te ドープ試料では B_3 , 中濃度 S ドープ試料では B_4 がそれぞれ検出された。それらの活性化エネルギーは 0.13 eV (B_1), 0.28 (B_2), 0.38 (B_3) および 0.43 (B_4) であった。ノンドープ試料では $N_t \propto N_D$, また Te, S ドープ試料では $N_t \propto N_D^{1/7}$ の関係を得た。これらの4種のレベルについて従来の報告と比較しながらその起源を検討した。

10 MeV の電子線照射後、合計7種の DLTS ピークを検出した。ノンドープ試料では I_2 (0.26 eV), I_3 (0.32), I_4 (0.38), I_5 (0.44) および I_7 (0.62), 高濃度 Te ドープ試料では I_1 (0.16) I_2 , I_4 および I_6 (0.71), 中濃度 Te ドープ試料では I_5 および I_7 ,

高濃度Sドーピング試料では I_6 ピークをそれぞれ検出した。これらの内 I_4 ピークは照射前の B_3 ピークと同一欠陥に基づいていると思われる。低照射量では B_2 と I_2 ピークが合成されて別の1つのピークのように見える。各電子トラップの導入率は平均すると 0.7 cm^{-1} 程度である。総トラップ導入率はその値の2倍程度である。 $B_3(I_4)$ レベルの濃度は高濃度Teドーピング試料の場合、 0.19 cm^{-1} の減少率で ϕ と共に減少する。各種レベルに対する起源を従来の報告と比較しながら検討した。

ドーピング試料に10 MeV電子線を照射すると、伝導帯からキャリアが全て除去される照射量付近で ρ が急峻に増大する。その照射量より少し多目に照射しておけば、高抵抗の電气的分離層が得られる。

本研究で得られた新しい結果は次の項目である。今までに報告されていない成長欠陥に対する非常に浅い準位(B_1)を見い出した。ノンドーピング試料では電子トラップの N_t は N_D に比例して増大するが、ドーピングするとかなり N_t が減少した後、総トラップ濃度は $N_D^{1/4}$ に従って増大することを見い出した。1 MeVの電子線を照射したGaP中の欠陥準位はLang and Kimerlingによって報告されているが、本実験で得た10 MeVの電子線照射による欠陥準位の種類は1 MeVの場合と部分的に異なっている。DLTSピークの広がり理論値より非常に大きいので、複雑な欠陥状態になっていることがわかった。照射後のDLTSピークは照射前のピークと重なって別のピークのように見えることを示した。照射前に高濃度に存在している欠陥準位(B_3)は照射によって減少することを示し、減少率を求めた。

本章の研究成果の位置づけは下記のようなものである。第5章では電子線照射したGaPの基礎的な光学的性質について記述する。そこでは照射によってどのような欠陥が導入され、エネルギー準位あるいは欠陥状態はどのようなものであるかという情報が必要になる。第7章では電子ビーム損傷の空間分布を光学測定によって明らかにするが、そこでもやはり同様の情報が必要であり、また欠陥の準位・状態の熱的性質も知らなければならない。本章の成果はこのような後章の要求に応えるものである。照射による抵抗増大の実験結果は、電子ビームを素子分離技術として利用できる可能性を示した。

ドーピング試料でトラップ濃度が N_D と共に増大するという結果は応用上深刻な問題である。GaPをLED素子や太陽電池として利用する場合には不純物を高濃度にドーピングする必要がある。実験結果から判断すると、このとき不要な再結合中心も高濃度に導入されてしまう。

したがって、成長時のドーピングに伴う欠陥の導入を抑制する成長法の開発が今後とも益々期待される。

付 録

DLTS信号の計算機シミュレーション

禁制帯中に形成する単純な電子トラップレベルによって生じるDLTS 信号は計算機によってシミュレートすることができる。シミュレーションによって得たDLTS 信号 $\Delta C_{cal}(T)$ を実験によって得たDLTS 信号と比較することによって各々のトラップレベル(欠陥)の状態を検討する。

Tokumaru and Okushi の報告²⁴⁾に基づいて、以下に非常に簡単化したDLTS 信号のシミュレーションの方法を記述する。今 n 形GaP の禁制帯中に1つのアクセプター型のトラップレベルがあり、その濃度 N_t はドナー濃度 N_D より充分小さく、その活性化エネルギーを ΔE_t とする。注入パルス後の時刻 t におけるトラップの電子放出に伴う容量の変化分 $\delta C(t)$ は

$$\begin{aligned}\delta C(t) &= \frac{1}{2} \frac{C_0}{N_D} \delta N_t(t) \\ &= \frac{C_0 N_t}{2 N_D} (K_A - F_A) \exp \{-(e_n + e_p) t\} \quad [F], \quad (4A-1)\end{aligned}$$

のように表せる。ここで $\delta N_t(t)$ は注入パルス後の時刻 t における電子を捕獲しているトラップ濃度の変化分、 e_n と e_p は電子と正孔の放出割合である。式(4A-1)の K_A と F_A はそれぞれ次のように定義される。

$$K_A = e_p / (e_n + e_p),$$

$$F_A = n C_n / (n C_n + p C_p).$$

ここで n と p は空乏層領域に導入される電子と正孔の濃度、 C_n と C_p は電子と正孔の捕獲割合である。ここで $n \gg p$ とすれば $F_A = 1$, さらに $e_n \gg e_p$ とすれば

$$\delta C(t) = -\frac{C_0 N_t}{2 N_D} \exp(-e_n t) \quad [\text{F}], \quad (4A-2)$$

となる。 e_n は一般に次式のように表される。³⁴⁾

$$e_n = B_n (T/300)^2 \exp(-\Delta E_t / k T) \quad [\text{sec}^{-1}], \quad (4A-3)$$

ここで $B_n (\text{sec}^{-1})$ は捕獲割合と状態密度に関係する定数である。

B_n 値は DLTS の実験結果から次のようにして見積ることができる。今、DLTS 信号がピークを示す温度 T_m での e_n を e_{nm} とすると式 (4A-3) から

$$e_{nm} = B_n (T_m / 300)^2 \exp(-\Delta E_t / k T_m) \quad [\text{sec}^{-1}], \quad (4A-4)$$

と表せる。式 (4.4) を用いると

$$e_{nm} = \frac{1}{\tau_m} = \frac{\ln(t_1 / t_2)}{t_1 - t_2} \quad [\text{sec}^{-1}], \quad (4A-5)$$

であるから、式 (4A-4) と (4A-5) から

$$B_n = \frac{\ln(t_1 / t_2)}{t_1 - t_2} \frac{1}{(T_m / 300)^2 \exp(-\Delta E_t / k T_m)} \quad [\text{sec}^{-1}], \quad (4A-6)$$

と表せる。DLTS の結果によって得られた T_m , ΔE_t および t_1 と t_2 を式 (4A-6) に代入すれば B_n の値が求まる。ただし、これらの値には実験的な誤差を含むので、幾つかの t_1 と t_2 の組み合わせに対して B_n 値は多少バラツキを示す。そのような値の平均を \bar{B}_n とすると、例えば Fig.4.3 に示したような B_3 ピークに対して $\bar{B}_n = 1.67 \times 10^{12} \text{sec}^{-1}$ を得た。

C_0 に温度変化があるとすると、DLTS 信号は式 (4A-2) より結局次のように表せる。

$$\begin{aligned} \Delta C(T) &= \delta C(t_1) - \delta C(t_2) \\ &= \frac{N_t}{2 N_D} C_0(T) \{ -\exp(-e_n t_1) + \exp(-e_n t_2) \} \quad [\text{F}]. \quad (4A-7) \end{aligned}$$

ここで e_n には式 (4A-3) を用い、その式中の B_n には DLTS の実験結果と式 (4A-6) で計算した値を用いれば、各種の DLTS ピークを計算機でシミュレートすることができる。

照射試料1953 SD の I_1 ピークの実験曲線とシミュレーション曲線をFig.4 A-1 に示す。シミュレーションの条件と両曲線の半値幅（実験曲線を W_{exp} ，シミュレーション曲線を W_t とする）の値は Table4A-1に示した。この場合，両曲線は良く一致し，半値幅の誤差は9 % 程度に過ぎないので，この試料の I_1 ピークは理想的な単一レベルを形成する孤立した単純欠陥によって生じていると思われる。

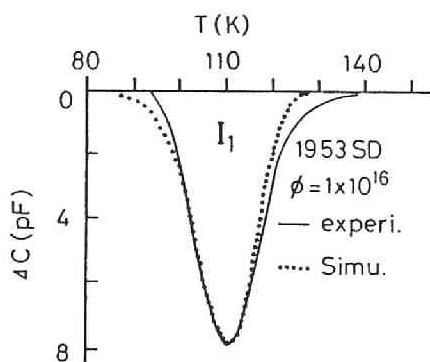


Fig. 4A-1 照射試料1953SD(Te) の I_1 ピーク(experi.)とそのシミュレーション曲線(simu.)。条件はTable4A-1に記載。

Table 4A-1 Values of parameters for DLTS simulation and of half widths of experimental and simulated curves.

DLTS peak	Sample No.	N_D $\times 10^{-16}$ (cm^{-3})	ϕ $\times 10^{-15}$ (el./ cm^2)	N_t $\times 10^{-15}$ (cm^{-3})	ΔE_t (eV)	$\overline{B_n}$ $\times 10^{-10}$ (sec^{-1})	t_1/t_2 (msec)	W_t (K)	W_{exp} (K)
I_1	1953	221	10	53.7	0.16	3.89	2/6	15.0	16.4
I_6	1985	143	100	46.5	0.71	866	2.5/7.5	31.7	73.3

次に，照射試料1985 SDの I_6 ピークの実験曲線とシミュレーション曲線をFig.4A-2 に示す。シミュレーションの条件と両曲線の半値幅の値はTable4A-1に示した。図から明らかなように両曲線は全く一致せず，実験の半値幅 W_{exp} は W_t に比べて2倍以上も大きい。よって4.5節で推測したように，この I_6 ピークは複数種のピークが重なっているか，あるいは複雑な欠陥による広がりを持ったエネルギー準位によって生じたものである。

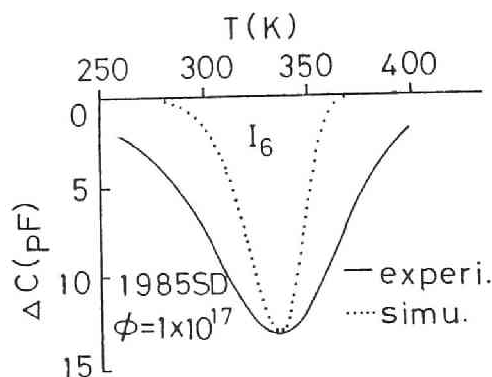


Fig. 4A-2 照射試料1985SD(Te)の I_6 ピーク(experi.)とそのシミュレーション曲線(simu.)。条件はTable 4A-1に記載。

第4章の参考文献

1. E. F. Krimel, A. G. K. Lutsch, L. Hoffman and C. Weyrich : J. Appl. Phys. **55** (1984) 1617.
2. A. G. Foyt, W. T. Lindley, C. M. Wolfe and J. P. Donnelly : Solid-State Electron. **12** (1969) 209.
3. J. D. Dow and R. E. Allen : Appl. Phys. Lett. **41** (1982) 672.
4. I. Hayashi : *Proc. Int. Conf. Physics of Semiconductors, Kyoto, 1980*, J. Phys. Soc. Jpn. **49** (1980) Suppl. A p. 57.
5. 岸野正剛 : 応用物理 **45** (1976) 1074.
6. B. Tell and F. P. J. Kuijpers : J. Appl. Phys. **49** (1978) 5938.
7. U. Kaufman, J. Schneider and A. Räuber : Appl. Phys. Lett. **29** (1976) 312.
8. T. A. Kennedy and N. D. Wilsey : Phys. Rev. Lett. **41** (1978) 977.
9. T. A. Kennedy and N. D. Wilsey : Phys. Rev. **B24** (1981) 6585.
10. R. L. Longini : Solid-State Electron. **5** (1962) 127.
11. R. D. Gold and L. R. Weissberg : Solid-State Electron. **7** (1964) 811.
12. T. Okumura and T. Ikoma : IEEE Trans. ED, **ED-24** (1977) 965.
13. C. H. Henry and P. D. Dapkus : J. Appl. Phys. **47** (1976) 4067.
14. L. C. Kimerling, P. Petroff and H. J. Leamy : Appl. Phys. Lett. **28** (1976) 297.

15. D. V. Lang and C. H. Henry : Phys. Rev. Lett. **35** (1975) 1525.
16. D. V. Lang and L. C. Kimerling : Appl. Phys. Lett. **28** (1976) 248.
17. P. M. Mooney, T. A. Kennedy and M. B. Small : *Proc. Int. conf. Defects in Semiconductors, Amsterdam, 1982* (North- Holland, Amsterdam, 1983) p.431.
18. A. Mircea and D. Bois : *Proc. Int. Conf. Defects and Radiation Effects in Semiconductors, Nice, 1978* (Inst. Phys. Conf. Ser. **46**, 1979) p. 82.
19. D. V. Lang : *Proc. Int. Conf. Radiation Effects in Semiconductors, Dubrovnik, 1976* (Inst. Phys. Conf. Ser. **31**, 1977) p. 70.
20. D. V. Lang : J. Appl. Phys. **45**(1974) 3023.
21. A. Mitonneau : Philips Res. Repts **31** (1976) 244.
22. D. V. Lang : J. Appl. Phys. **45** (1974) 3014.
23. K. Yamasaki, M. Yoshida and T. Sugano : Jpn. J. Appl. Phys. **18** (1979) 113.
24. Y. Tokumaru and H. Okushi : Jpn. J. Appl. Phys. **19** (1980) 2441.
25. E. Fabre, R. N. Bhargava and W. K. Zwicker : J. Electron. Mater. **3** (1974) 409.
26. R. N. Bhargava : IEEE Trans. ED, **ED-22** (1975) 691.
27. B. L. Smith, T. J. Hayes, A. R. Peader and D. R. Wright : Appl. Phys. Lett. **26** (1975) 122.
28. B. L. Smith : *Proc. Int. Conf. Metal-Semiconductor Junction* (Inst. Phys. Conf. Ser., London, 1975) p. 210.
29. B. W. Wessels : J. Appl. Phys. **48** (1977) 1656.
30. M.G. Buehler : IEEE Trans. Nucl. Sci. NS- **17** (1970) 341.
31. E. Yu. Brailovsky, N. E. Grigoryan, N. D. Marchouk, N. H. Pambuchyan and V. P. Tartachnik : *Proc. Int. Conf. Defects and Radiation Effects in Semiconductors, Nice, 1978* (Inst. Phys. Conf. Ser. **46** , 1979) p. 369.
32. U. Kaufman, J. Schneider, R. Wörner, T. A. Kennedy and N. D. Wilsey : J. Phys. C : Solid State Phys. **14** (1981) L. 951.

33. T. Wada and S. Uemura : *Tech. Dig. Int. Electron Dev. Meet. 1977*, p.83.
34. C. T. Sah, L. Forbes, L. I. Rosier, A. F. Tasch, Jr. and A. B. Tole : *Appl. Phys. Lett.* **15** (1969) 145.

第5章 照射 GaPの光学的性質とバンド端の変形

5.1 序 論

半導体の放射線照射効果については第1章で概説した。そこでは照射によって現れた吸収端から連続的に伸びた吸収が“乱れた領域”やそのために誘起されたポテンシャルゆらぎに起因していることを述べた。ここではGaPに関するこのような研究の歴史をもう少し詳しく振り返っておく。Pankey and Davey¹⁾はGaP単結晶や薄膜に中性子を照射して、いずれも吸収端が大幅に低エネルギーに移行することを見出し、原因として部分的な不規則性の導入を挙げている。Daveyら²⁾は吸収スペクトルの非晶質GaPとの類似性によって、イオン照射によって非晶質層が形成されることを報告した。Spitzer and North³⁾はプロトン照射したGaPにはバンド端から禁制帯中に連続的に広がった状態が導入され、それに基づく吸収端近傍の吸収は、導入された欠陥の数に比例するので、その良い測度になると述べている。Wempleら⁴⁾はイオン照射によってGaP単結晶の表面層に導入される不規則度を種々の測定によって定義し、光ルミネッセンスが最も感度良く、次に吸収端近傍の吸収であると結論している。また照射量の増加に伴って非晶質“領域”が拡大し、遂には“領域”間がつながって非晶質“層”が形成されるというモデルを提唱した。

電子線を照射したGaPの吸収スペクトルに関する報告はまだ非常に少ない。Brailovskyら⁵⁾は14 MeVや50 MeVの電子線をGaPに照射し、点欠陥の他に“乱れた領域”が導入され、そのために吸収端近傍に指数関数的な吸収スペクトルが現れ、それを指数型裾状態の形成に基づくものと説明している。

GaPの自由キャリア吸収領域に関する照射効果は今までにPankey and Davey¹⁾によって1件だけ報告されている。ただしその報告では、バンド内遷移自由キャリア吸収も“ $X_1 - X_3$ 吸収バンド”も中性子照射によってその大きさが減少して消えてしまうとだけ述べられており、実験データも粗くその詳細は述べられていない。

以上のように、照射損傷の導入によってGaPのバンド端が乱され、何らかの状態分布の変化が誘起されるであろうという考え方は定説化されつつある。しかし、その状態分布を定量的に明らかにしたという報告は皆無であり、GaP以外の半導体についても同様である。

本章では初めに、GaPの吸収端以下の広いエネルギー範囲にわたる吸収スペクトルの電子線照射による変化を示し、結晶性の乱れとバンド端の状態変化を議論する。次に照射による“ $X_1 - X_3$ 吸収バンド”の変化によって損傷濃度に対する δ や m_2^*/m_1^* の変化を明らかにし、伝導帯端の状態変化を見積る。照射GaPの δ や m_2^*/m_1^* の温度変化を調べ、低温での δ や m_2^*/m_1^* の異常な振舞を見出し、それを深い裾状態の形成と結びつける。状態密度モデルを用いた電子分布計算によって δ の異常増大を説明し、深い裾状態の密度や平均深さを見積る。

照射による各種パラメータの変化や状態変化を不純物ドーピングによる同様の变化と比較し、不純物と照射損傷のバンド端に及ぼす効果の違いを明らかにする。それに基づいてバンド端変形の機構の一面を解明する。

5.2 実 験

試料はノンドーピングあるいはTe かS をドーピングしたLEC 成長のn形GaPウェーハから板状に切り出し、鏡面研磨した。光伝導実験用の試料はさらに臭素添加メチルアルコールでエッチし、Inをギャップ状に蒸着してオーミック電極とした。

試料の透過率測定は温度を変えて行い、反射率の測定は室温で行った。試料準備と透過・反射実験については第2および3章で記述したので、ここでは詳細を省略する。透過領域における吸収係数 α の計算においては、照射による反射率の変化が非常に小さいのでこれを無視した。

光伝導実験は単色光をチョップし、 $1.5 < h\nu < 4$ eVの光エネルギーの範囲で行った。光電流はロックインアンプで増幅し、それを入射した光の強度で規格化して光伝導スペクトルを得た。

電子線の照射は大放研において行い、試料を流水中に浸して10 MeV電子線を一様に照射した。その詳細は7.2節で記述する。中性子線の照射にも大放研の線型加速器を使用した。16 MeVの電子ビームを鉛に照射し、 (γ, n) 反応によって発生する中性子線⁶⁾を約-30℃に冷却した試料に空気中で照射した。中性子線のエネルギーはおよそ0~7 MeVであった。⁷⁾

5.3 照射による吸収スペクトルの変化と損傷状態

5.3.1 吸収スペクトルの変化

Teをドーブしたn形GaP結晶に10 MeVの電子線を照射したときの300 Kにおける吸収係数スペクトル $\alpha(h\nu)$ の変化をFig. 5.1aに示す。図のパラメータは照射量 ϕ (electrons/cm²)で最大 $\phi = 3.5 \times 10^{19}$ el./cm²まで照射してある。未照射試料①には

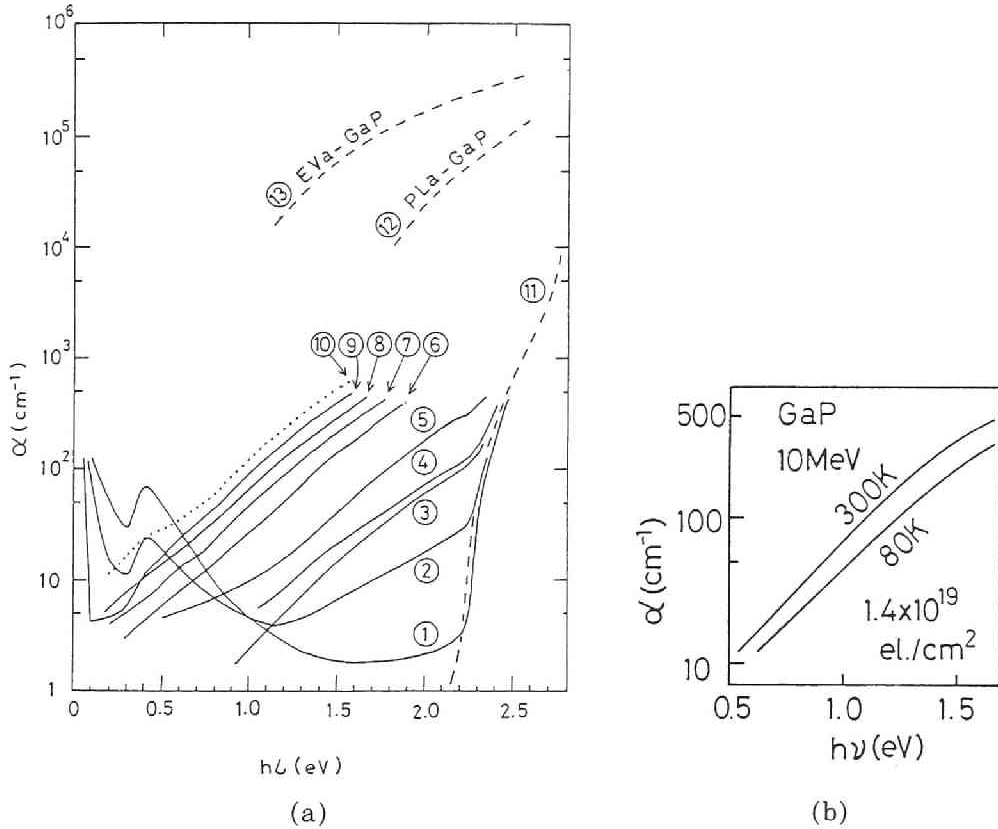


Fig. 5.1 n形GaP結晶の300Kでの吸収スペクトルの電子線(10MeV)照射による変化。試料はTeドーブで $N_D = 8.48 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $n_c(300\text{K}) = 5.76 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $d = 228 \mu\text{m}$ 。a) パラメータは ϕ で ① $\phi = 0$ el./cm², ② 5×10^{16} , ③ 2×10^{17} , ④ 3.7×10^{17} , ⑤ 8.0×10^{17} , ⑥ 4.7×10^{18} , ⑦ 9.2×10^{18} , ⑧ 1.3×10^{19} , ⑨ 2.2×10^{19} および ⑩ 3.5×10^{19} 。破線⑪はSpitzerら⁹⁾によるGaP(Te), $n_c = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のスペクトル, 破線⑫はKnights and Lujan¹⁰⁾によるPLa-GaP, 破線⑬はStukeら¹¹⁾によるEVa-GaPの $\alpha(h\nu)$ をそれぞれ示す。b) $\phi = 1.4 \times 10^{19}$ el./cm²での300 Kと80 Kのスペクトル。

$h\nu > 2.2\text{eV}$ での基礎吸収端, $h\nu \sim 0.4\text{eV}$ 付近の“付加的吸収バンド”および $h\nu < 0.3\text{eV}$ でのバンド内自由キャリア吸収が観測される⁸⁾。②の $\phi = 5 \times 10^{16}\text{el./cm}^2$ のような低照射量では $\alpha(h\nu)$ に3つの変化が見分けられる。1つはエネルギーギャップ $E_{g1} = 2.225\text{eV}$ 以上での“エッジ近傍の吸収”(near-edge absorption)の増大, 2つめは, $h\nu < E_{g1}$ での“ギャップ以下の吸収”(below-gap absorption)の増大, 3つめは“付加的吸収バンド”と自由キャリア吸収の減少である。さらに ϕ が増加すると“エッジ近傍の吸収”と“ギャップ以下の吸収”は益々大きくなり, “付加的吸収バンド”と自由キャリア吸収は検出できなくなる。 $\phi = 8 \times 10^{17}\text{el./cm}^2$ では“エッジ近傍の吸収”と“ギャップ以下の吸収”の区別が難しくなり, それ以上の ϕ では試料厚 d が厚いために“エッジ近傍の吸収”領域での測定が不可能となる。破曲線⑩はSpitzerら⁹⁾によって報告されたキャリア濃度 n_c が $1 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ (Te)のGaPのスペクトルを表し, 参考のために示しておいた。破曲線⑫および⑬はそれぞれKnights and Lujan¹⁰⁾によって報告されたプラズマ分解アモルファスGaP (PLa-GaP) およびStuke and Zimmerer¹¹⁾によって報告された蒸着アモルファスGaP (EVA-GaP)のスペクトルを示し, 後で比較のために用いる。

Fig.5.1bは $\phi = 1.4 \times 10^{19}\text{el./cm}^2$ での300Kと80 Kにおける $\alpha(h\nu)$ を表している。低温にしても“ギャップ以下の吸収”には特に構造が現れないことがわかる。Fig.5.2は

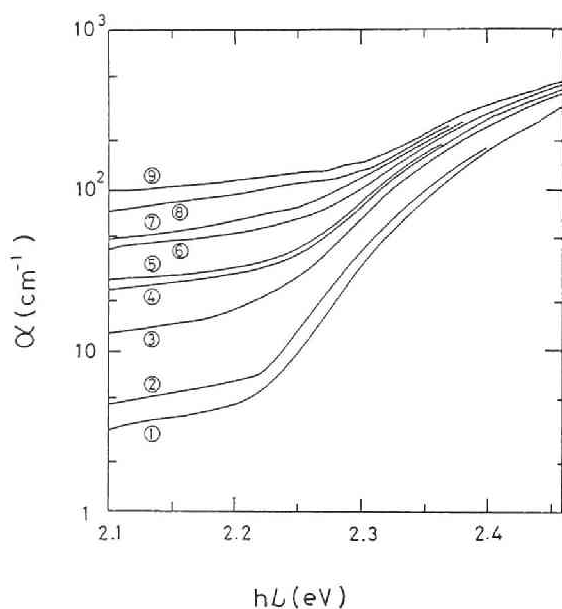


Fig.5.2 n形GaPの300Kでの“エッジ近傍の吸収”付近の $\alpha(h\nu)$ の電子線(10MeV)照射による変化。試料はTeドーブ, $N_D = 9.28 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 。パラメータは ϕ で① $\phi = 0\text{el./cm}^2$, ② 5×10^{15} , ③ 3×10^{16} , ④ 4.7×10^{16} , ⑤ 6.1×10^{16} , ⑥ 7×10^{16} , ⑦ 1×10^{17} , ⑧ 1.8×10^{17} および⑨ 3.7×10^{17} 。

比較的低照射量 ($\phi \leq 3.7 \times 10^{17} \text{ el./cm}^2$) で電子線を照射したGaPの“エッジ近傍の吸収”付近のスペクトルを詳しく調べたものである。 E_{g1} 付近でのスペクトルの折れ曲りがはっきりし、“エッジ近傍の吸収”と“ギャップ以下の吸収”の照射による変化が明瞭に観察できる。速中性子線 (0～7 MeV) を照射したGaPの $\alpha(h\nu)$ の変化をFig.5.3に示す。この場合も“エッジ近傍の吸収”と“ギャップ以下の吸収”が共に ϕ の増加につれて増大し、スペクトルに構造がなく連続的である点は電子線照射の場合と極めて類似している。

5.3.2 損傷状態の検出

Fig.5.3に示した速中性子線を照射した試料には、これまでの種々の報告^{1,5,12-14)}を参考によると、“乱れた領域”(disordered regions)が導入されていることは間違いないであろう。そして連続的な“ギャップ以下の吸収”がこの“乱れた領域”と深く関係していると考えerことは妥当である。^{12,13)}

一方、Fig.5.1および5.2に示した10MeV電子線を照射したGaPの吸収スペクトルは速中性子線照射したものと類似している。さらに80Kにおいても何ら構造らしきものが現れないことによって、電子線照射によ

っても中性子線照射と同様の“乱れた領域”が導入されることが予想できる。^{8,15-18)} 非晶質半導体においては“ギャップ以下の吸収”のように禁制帯中に深く伸びた吸収の裾がしばしば観測され、通常その原因を構造欠陥に起因する禁制帯内の局在状態(ギャップ状態)に結び付けている。¹⁹⁾

以上のような考察から、“ギャップ以下の吸収”は照射損傷に関係する深いギャップ状態に起因しており、“ギャップ以下の吸収”が連続的であるのでそのギャップ状態もエネ

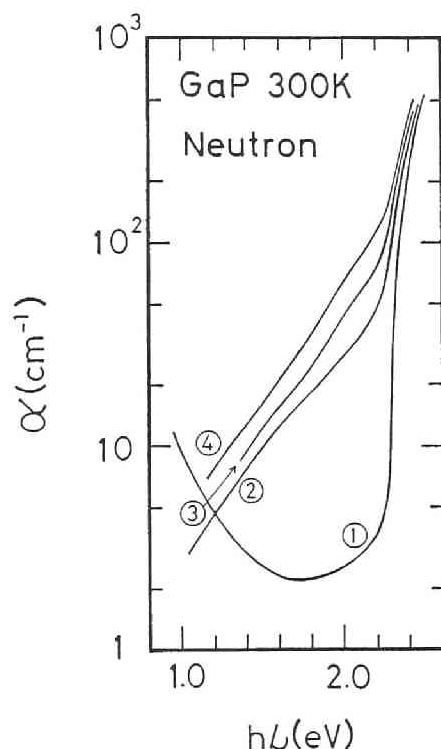


Fig.5.3 速中性子線照射によるGaPの300Kでの $\alpha(h\nu)$ の変化。試料はTeドープ、 $N_D = 2.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。パラメータは中性子線照射量 ϕ_N で① $\phi_N = 0 \text{ neutrons/cm}^2$, ② 5×10^{15} , ③ 8×10^{15} および④ 1×10^{16} 。

ルギーがほぼ連続的（擬連続的）に分布しているものと思われる。²⁰⁻²²⁾ “乱れた領域”の内部では非晶質のように構造が不規則であるから擬連続的な深いギャップ状態を形成する可能性がある。^{16,22,23)} ここでは“ギャップ以下の吸収”の原因を主に“乱れた領域”に基づく深いギャップ状態間あるいはギャップ状態とバンド間の遷移であると考ええる。

Fig.5.1 にはアモルファス GaP の吸収スペクトルを示しておいた。照射によって現れた連続的な“ギャップ以下の吸収”のスペクトルは EVa-GaP に似ているが、比較的鋭く減少する PLa-GaP のスペクトルにはそれほど似ていない。両アモルファス GaP の間の大きな違いは、EVa-GaP が多くのボイド（空孔集合体）とそれに付随するダンダリングボンド（切れた結合）を含むのに対して、PLa-GaP はボイドもダンダリングボンドも少ないことである。その理由は水素の結合によってダンダリングボンドがつぶされているからである。“ギャップ以下の吸収”と EVa-GaP のスペクトルの類似性によって、照射 GaP にも多くのボイドあるいはダンダリングボンドが含まれることが類推できる。放射線照射によるボイドの形成の可能性は Brinkman²⁴⁾ のスパイクモデル^{*}によって考えられる。また 10MeV 電子線ではたとえ大きなボイドが形成されなくても Massarani and Blelot¹⁶⁾ が提唱する多重空孔の形成の可能性は大きい。ダンダリングボンドはこのようなボイドや多重空孔の内表面に存在する可能性が強く、そのボイドや多重空孔は恐らく“乱れた領域”の内部に存在するであろう。さらに“乱れた領域”の周囲は歪みが大きく、そこにもダンダリングボンドが存在する可能性がある。

Fig.5.1 に示した最大照射量でも試料の X 線回折にはラウエ斑点が現れ、総体的には試料は結晶構造を保持している。

5. 4 照射損傷の濃度とアモルファス分比

5. 4. 1 “ギャップ以下の吸収”の照射変化

Fig.5.1 および 5.2 では照射量と共に“ギャップ以下の吸収”が激しく増大した。照射前後の吸収係数をそれぞれ α_0 および α_r とし、照射による“ギャップ以下の吸収”領域における吸収係数の増分 $\Delta\alpha_b = \alpha_r - \alpha_0$ を種々の $h\nu$ で ϕ に対してプロットすると Fig.

* 高エネルギーの放射線の入射によって、固体中に“なだれ”的に欠陥が形成され、空孔集合体と格子間原子の集合体が導入される。このスパイクモデルの他に、照射中に単純な欠陥が集合して、欠陥集合体を形成する可能性がある。

5.4 のようである。どの $h\nu$ に対しても、 $\phi \lesssim 1 \times 10^{17} \text{ el./cm}^2$ までは $\Delta\alpha_b$ は直線的に増大し、それを越える ϕ ではサブリニアに増大する。

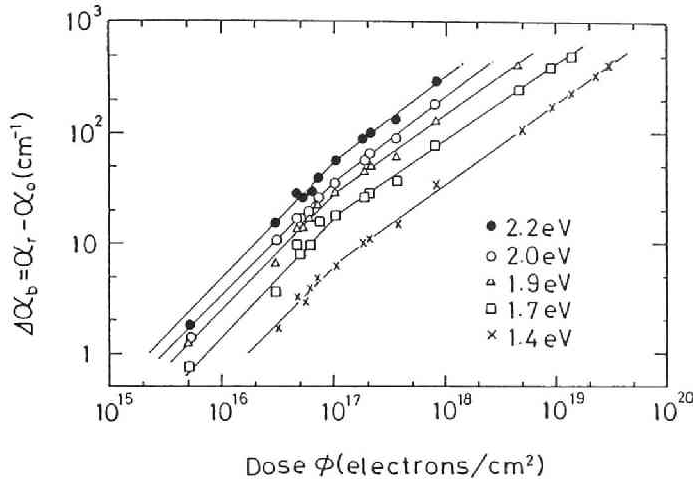


Fig. 5. 4 10MeV 電子線照射によるGaPの“ギャップ以下の吸収”の係数の増分 $\Delta\alpha_b$ 対 ϕ のプロット。パラメータは $h\nu$ で $T = 300\text{K}$ 。

ここで、“ギャップ以下の吸収”と損傷濃度について考えてみる。Massarani and Blelot¹⁶⁾は照射Siの“ギャップ以下の吸収”領域の吸収係数が導入された全損傷の濃度に比例することを報告している。このような考え方は以下のように理解することができる。今、照射によって導入された欠陥のために誘起された光学的活性なギャップ状態のうち i 番目の濃度を N_{oi} とする。このような状態が寄与する吸収係数 α は

$$\alpha = \sum_i N_{oi} \sigma_i ,$$

のように表され、ここで σ_i は i 番目の状態の吸収断面積である。この式でもし N_{oi} が全照射損傷の濃度に比例するなら α も当然そうである。今後このような仮定の基に、“ギャップ以下の吸収”領域の吸収係数(の増分) $\Delta\alpha_b$ は全照射損傷の濃度に比例するものとして扱う。

Fig.5.4 の結果に戻り、 $\Delta\alpha_b$ と ϕ の関係を調べてみると、 $\phi \lesssim 1 \times 10^{17} \text{ el./cm}^2$ の直線領域では

$$\Delta\alpha_b(h\nu) = P_b(h\nu) \phi , \quad (5.1)$$

のように表せる。 $P_b(h\nu)$ は $h\nu$ に依存する比例定数で、たとえば $h\nu = 2.0 \text{ eV}$ と 1.4 eV では $P_b(2.0) = 2.75 \times 10^{-16}$ と $P_b(1.4) = 0.65 \times 10^{-16} \text{ cm/el.}$ を得る。 $\phi \gtrsim 1 \times 10^{17} \text{ el./cm}^2$ のサブリニア領域では $\Delta\alpha_b \propto \phi^{0.75}$ と表された。

一方、5.8節(Fig.5.17 参照)で詳述するが、照射による $\alpha_1(300)$ バンドの大きさの減少によってキャリア除去率 R_c が求まり、伝導帯のキャリアを補償する損傷の濃度 N_{cd} は式(5.11)で表される。さらに電子除去率 R_e が式(5.13)のように定義され、伝導帯とドナーの全電子を補償する損傷の濃度 N_{ed} は式(5.14)で表される。 $\Delta\alpha_b - \phi$ の直線領域において、式(5.1)と式(5.11)とから

$$N_{cd} = \frac{R_c}{P_b(h\nu)} \Delta\alpha_b(h\nu), \quad (5.2)$$

を得、式(5.1)と式(5.14)とからは

$$N_{ed} = \frac{R_e}{P_b(h\nu)} \Delta\alpha_b(h\nu), \quad (5.3)$$

を得る。ここで $h\nu = 2.0 \text{ eV}$ での $P_b(2.0)$ の値を用い、5.8節で与えられる $R_c = 7.87 \text{ cm}^{-1}/\text{el.}$ および $R_e = 11.4 \text{ cm}^{-1}/\text{el.}$ の値を用いると、式(5.2)および式(5.3)はそれぞれ次のように表せる。

$$N_{cd} = 2.86 \times 10^{16} \Delta\alpha_b(2.0), \quad (5.4)$$

$$N_{ed} = 4.15 \times 10^{16} \Delta\alpha_b(2.0), \quad (5.5)$$

これらの式は、“ギャップ以下の吸収”領域の吸収係数によって、両補償損傷の濃度を見積ることができることを表している。 N_{cd} は N_{ed} の約70%の見積りになる。照射によって導入された全損傷の濃度に近いのは N_{ed} であることは言うまでもない。よって以後全損傷濃度の見積りは N_{ed} で近似することにする。たとえば $\phi = 1 \times 10^{18} \text{ el./cm}^2$ における N_{ed} の値は、式(5.5)に $\Delta\alpha_b(2.0)$ の値を代入すると、 $8.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度である。式(5.4),(5.5)は $\Delta\alpha_b - \phi$ の直線領域あるいは R_c と R_e のほぼ一定である ϕ の領域で得られた。しかし照射量の増加に伴って、同種の損傷が増え続けるとするならば、たとえ導入率が変化したとしても、両式はこのような ϕ の領域を越えても成立する。

$\Delta\alpha_b - \phi$ のサブリニア領域では照射下で損傷が形成されると同時に、その一部が消滅し

ていることも考えられる。

5.4.2 “ギャップ以下の吸収”とアモルファス分比

損傷濃度の近似的な絶対量は式(5.4)，(5.5)によって評価できることがわかった。ここでは，照射GaPとEVA-GaPの吸収スペクトルの類似性を利用して，アモルファスGaPに対する照射GaPの相対的な欠陥濃度を評価する。

アモルファス分比 F_a を次のように定義する。

$$F_a = \frac{\alpha_r - \alpha_0}{\alpha_a - \alpha_0} \simeq \frac{\Delta\alpha_b}{\alpha_a} \quad (5.6)$$

ここで α_a はFig.5.1aに示したEVA-GaPの吸収係数である。上で述べたように， α が状態密度に比例するものと仮定すると， F_a はEVA-GaPの状態密度に対する照射GaPのギャップ状態の密度のおおよその比を表している。Fig.5.5はFig.5.1および5.2から求めた F_a を ϕ に対してプロットしたものである。 F_a は $\phi \lesssim 1 \times 10^{17} \text{el./cm}^2$ では直線的で， $\phi \gtrsim 1 \times 10^{17} \text{el./cm}^2$ では $F_a \propto \phi^{0.75}$ に従う。このような振舞は $\Delta\alpha_b - \phi$ と同様であるが，顕著に異なる点は $F_a - \phi$ の関係が $h\nu$ 依存性を持たないことである。この特徴は照

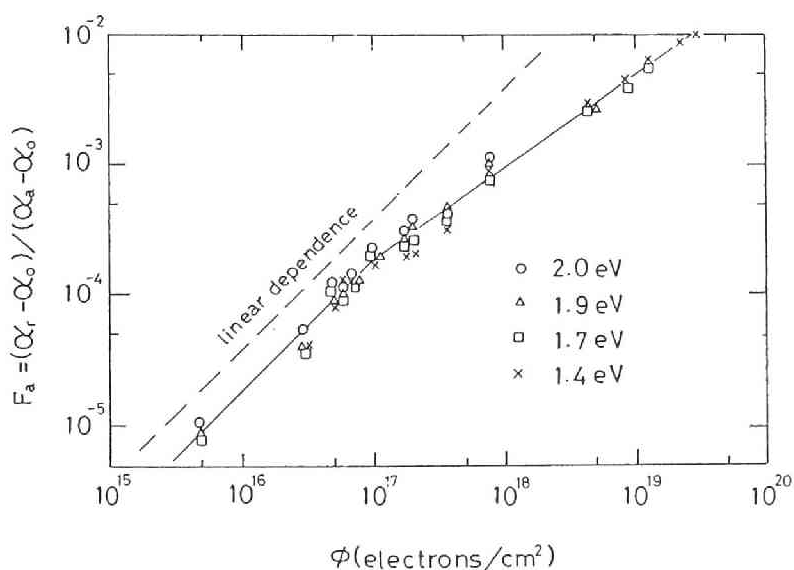


Fig. 5.5 10 MeV 電子線照射によるGaPのアモルファス分比 F_a の照射量変化。プロットはFig.5.4と対応する。

射 GaP の吸収スペクトルが EVa-GaP のものと極めて良く類似していることから生じている。

今 EVa-GaP において、 $\alpha = 10^5 \text{ cm}^{-1}$ の値が状態密度の値 $10^{22} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ に対応するものとする。¹⁹⁾ EVa-GaP のスペクトルでは $h\nu = 1.4 \text{ eV}$ で $\alpha = 4.3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ であるので、その吸収に関係する状態密度は $\bar{N}_a(1.4) = 4.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ と見積られる。一方、Fig.5.5 から、たとえば $\phi = 2.2 \times 10^{19} \text{ el./cm}^2$ での照射 GaP では $F_a = 8 \times 10^{-3}$ を得る。 F_a が状態密度比を表すものと考えているので、照射 GaP の $h\nu = 1.4 \text{ eV}$ での吸収に係わる状態密度は $\bar{N}_{dg}(1.4) = F_a \bar{N}_a(1.4)$ より、 $3.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ と見積られる。このような見積りでは吸収断面積の違いは無視している。

他方、式(5.5)を使って N_{ed} を見積ると、同じ $\phi = 2.2 \times 10^{19} \text{ el./cm}^2$ で $N_{ed} = 5.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ を得る。この電子補償損傷のエネルギーが禁制帯幅にわたって一様に分布しているとして、 N_{ed} を単位エネルギー当りの状態密度 \bar{N}_{ed} に換算してみる。後述するように $\phi = 2.2 \times 10^{19} \text{ el./cm}^2$ での GaP の光学ギャップ E_{g10} は約 1.5 eV に縮んでいるので $\bar{N}_{ed} = N_{ed} / 1.5 = 3.9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ を得る。この値は EVa-GaP の状態密度と F_a 値を用いて算出した上記のギャップ状態の密度 $3.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ に極めて近い値である。よって双方の評価法が同程度の損傷状態密度を導くことが確認できた。

5.5 吸収端変化によるバンド端変形の評価

Fig.5.2 に示した照射による吸収端スペクトルの変化は“ギャップ以下の吸収”を除くとドーピングによるその変化とよく似ている。そこでこの節でも3.3節で記述したのと同様に E_{g10} 、 B そして E_e を定義し、“エッジ近傍の吸収”領域における吸収端パラメータが照射によってどのように変化するかを調べる。ドーピング効果と比較しながらその変化によって照射によるバンド端の状態変化を議論する。

5.5.1 吸収端パラメータの照射変化

Fig.5.2 に示した“エッジ近傍の吸収”スペクトルから、式(3.1)に基づいて $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 対 $h\nu$ のプロットをしたのが Fig.5.6 である。照射試料のこのプロットも $h\nu \geq 2.3 \text{ eV}$ で良く直線に乗っているので、増加した“エッジ近傍の吸収”もやはり放物型バンド間の遷移に基づくものと考えられる。 ϕ の増加につれてプロットが全体に低エネルギーに移行するので、放物型バンド間のエネルギー差が縮むことがわかる。直線領域の延長によって光

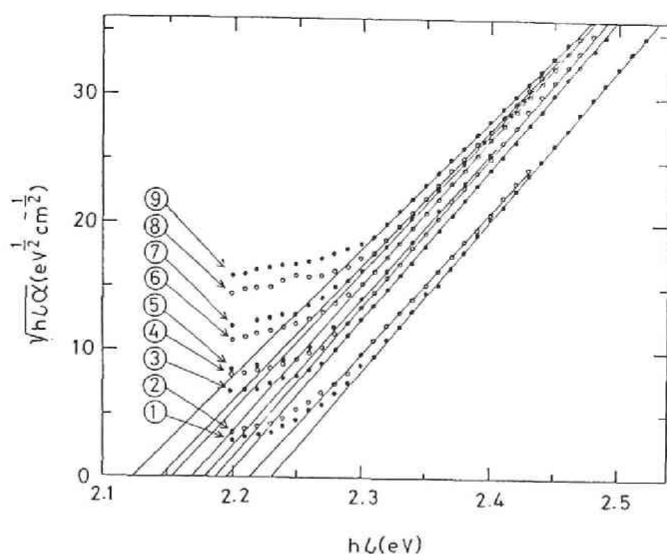


Fig. 5.6 10MeV電子線を照射したGaPの“エッジ近傍の吸収”領域における $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 対 $h\nu$ のプロット。Fig.5.2 からプロットし直したもので、曲線とプロットの番号は対応しており、パラメータは ϕ である。

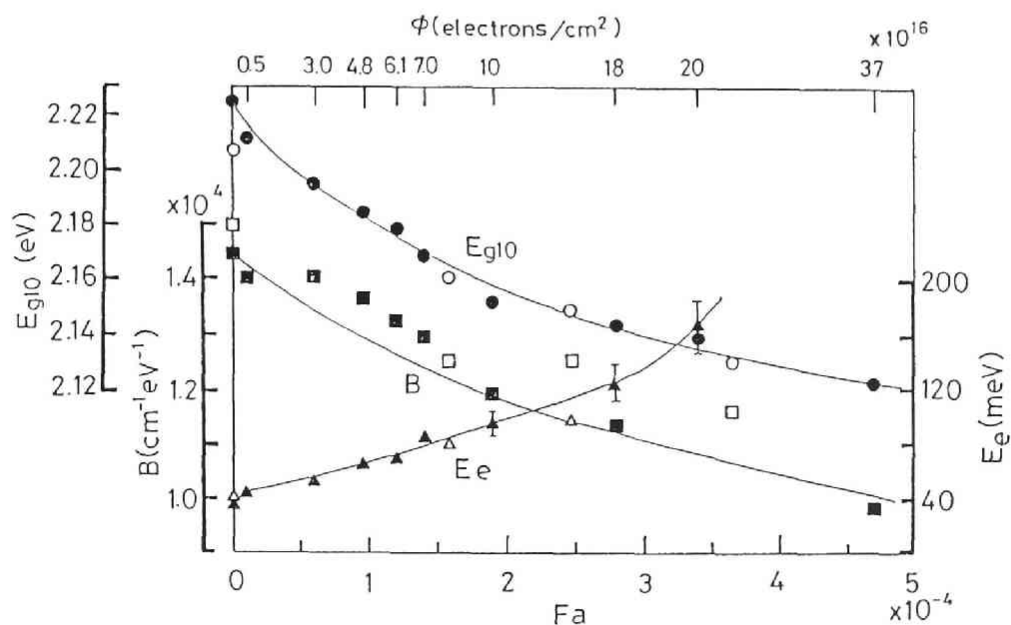


Fig.5.7 10MeV電子線を照射したGaPの吸収端パラメータ E_{g10} , B および E_e 対 F_a のプロット (中塗りプロット)。各プロットに対する ϕ の値を上軸に示した。中抜きプロットは速中性子線照射した試料に対するもの。

学ギャップ E_{g10} を求め、その値を各試料に対する ϕ あるいは F_a に対してプロットすると Fig.5.7 のようになる。 E_{g10} は ϕ の増加につれて減少し、 F_a に対しては滑らかに減少することがわかる。次に Fig.5.6 の直線部分の傾きから求めた B 値を ϕ あるいは F_a に対してプロットした図を E_{g10} と共に Fig.5.7 に示す。 B も F_a の増大と共に滑らかに減少し、その振舞は $E_{g10} - F_a$ と極めてよく似ている。

Fig.5.2 の“エッジ近傍の吸収”スペクトルでも α が指数関数的に振舞う領域が存在し、その領域で指数型パラメータ E_e の値を求めることができる。それを ϕ あるいは F_a に対してプロットした図も Fig.5.7 に示す。 E_e は F_a の増大につれて大きくなる。

Fig.5.3 に示した速中性子線照射による“エッジ近傍の吸収”スペクトルの変化によっても同様に吸収端パラメータを求め、その値を F_a に対して Fig.5.7 にプロットした。それらは電子線照射の結果とほぼ同一の曲線上に乗っている。

5.5.2 不純物ドーピング効果との比較

第3章の3.3節ではドナー不純物をドーピングすることによる E_{g10} 、 B および E_e などの吸収端パラメータの変化を述べ、その物理的な原因についても議論した。ここではその

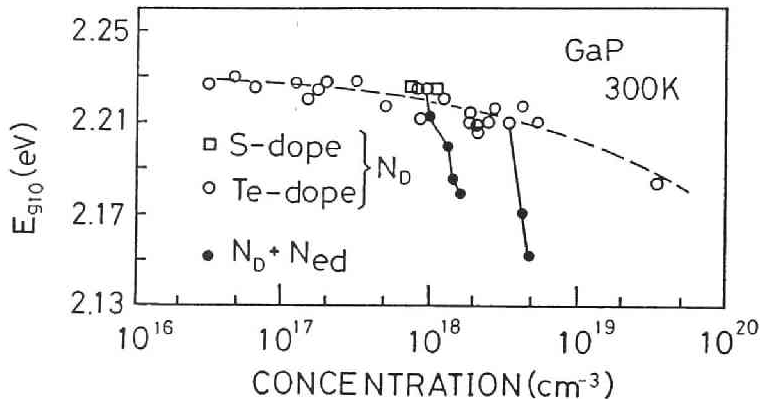


Fig. 5.8 ドナードーピングと10MeV電子線照射による E_{g10} の変化。ドーピングに対する中抜きプロットは横軸を N_D とし、照射に対する黒丸プロットは横軸を $N_D + N_{ed}$ とする。

ようなドーピング効果と照射効果との大きさを比較する。Fig.5.8～5.10 は E_{g10} 、 B および E_e のドーピングによる変化と照射損傷による変化を同時に表している。ドーピングによる変化の場合には横軸をドナー濃度 N_D と読む。照射による変化は黒丸プロットとそれらを結び付け

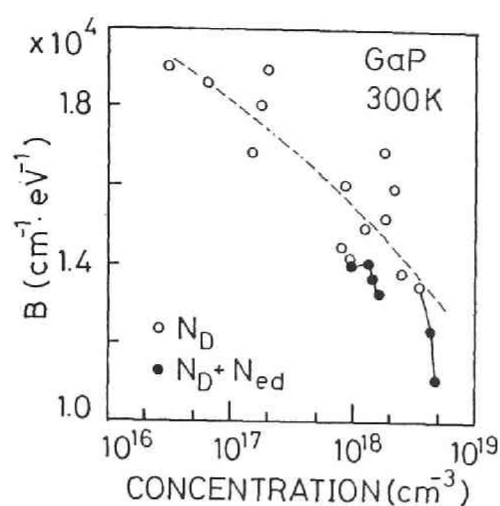


Fig. 5.9 ドナードーブと10 MeV電子線照射による B の変化。
説明はFig.5.8 と同じ。

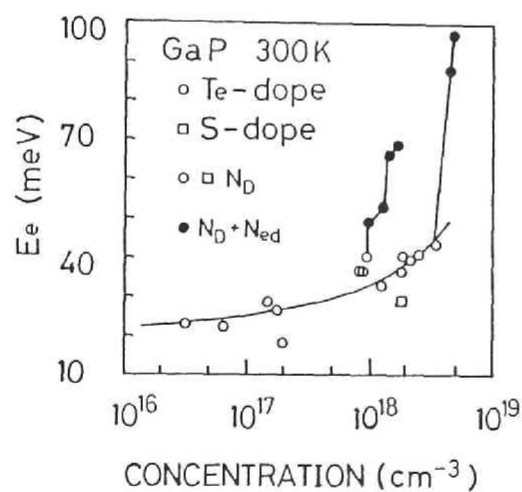


Fig. 5.10 ドナードーブと10 MeV電子線照射による E_e の変化。
説明はFig.5.8 と同じ。

る実線で表してある。このとき横軸は $N_D + N_{ed}$ と読み、 N_{ed} は全電子補償損傷の濃度である。照射試料の N_D の値は黒丸プロットと結んだ未照射の白丸プロットに対する横軸からわかる。その白丸プロットからの横軸の増加分が N_{ed} に相当し、その試料にはドナー不純物が N_D と電子補償損傷が N_{ed} だけ含まれていることになる。以上の3種のプロットに共通していることは、ドーピングによる効果と照射による効果とがパラメータの増減に関して同様であることである。しかし N_D の増加に対するパラメータの変化率に比べて、同程度の N_{ed} の増加に対するパラメータの変化率が顕著に大きい。その中では B 値の変化率に関するドーピング効果と照射効果の差が最も小さい。

ここで Fig.5.8 ~ 5.10 の横軸として用いた $N_D + N_{ed}$ の意味を深く考えておく。照射効果だけを知るにはしばしば用いられる方法として横軸を ϕ にすることがある。しかしこの場合、イオン、電子線、中性子線などの種々の放射線照射効果を比較することは難しい。そのような意味で“ギャップ以下の吸収”の増加に基づく F_a を横軸にとることは都合が良い。実際に Fig.5.7 では F_a を横軸にとることによって電子線と中性子線の照射効果を比較している。しかしドーピング効果と照射効果を比較したいときには ϕ あるいは F_a でさえも不適当である。 N_D に対するパラメータの変化と比較するには照射損傷を“濃度”として表す必要がある。しかし現在、全照射損傷の“濃度”を的確に表すパラメータは見つかっていない。そこで本論文では N_{ed} を採用した。 N_{ed} は現在得られるパラメータとしてはそれに最も近いものである。照射損傷が吸収端あるいはバンド端に及ぼす効果として次の5つが考えられる。(1)荷電損傷(欠陥)による内部電界,(2)“乱れた領域”による局所的補償,(3)スクリーニング効果の低減,(4)正-負対欠陥,(5)歪み。これらのうち、 N_{ed} で考慮できるものは(1)と(2),(3)の一部の効果であり,(4),(5)の効果は考慮しきれない。以上の効果については以下で詳しく説明する。

5.5.3 バンド端の状態変化

a) 放物型バンド端の移動

Fig.5.7 に示した E_{g10} の減少は、損傷の導入によって放物型バンド端の状態が禁制帯中へ移動することを表している。不純物ドーピングによる放物型バンド端の移動に対する原因として、(I)電子間相互作用^{25,26)}と(II)電子-ドナー間クーロン相互作用^{27,28)}を挙げた。しかし照射効果では、キャリアが減少するので、(I),(II)の効果共に逆に弱められるはずである。よってこの場合にはこれら2つの効果を凌ぐ3つめの効果として(III)ポテンシャルゆらぎ、

を考えるべきである。強いポテンシャルゆらぎは平均的なバンド端を禁制帯中に移動させる。^{27,28)} ポテンシャルゆらぎ効果が強められる理由として以下のことが考えられる。(Ⅲ-1) 損傷が電子を補償して負に帯電し、フェルミ準位が低下することによってドナーの正イオン濃度も増大するので、非常に大きな内部電界を生ずる。—補償内部電界効果。²⁹⁻³³⁾ (Ⅲ-2) 中性子照射で広く説明されているように、“乱れた領域”のような損傷が局部的に高濃度の電子を補償すると、ポテンシャルゆらぎは同じ濃度の点状電荷が散在するのに比べて極めて長距離で大きくなる(文献1および31~36参照)。—“乱れた領域”による補償効果。(Ⅲ-3) ドナーだけが增加するときはキャリア濃度の増加によってスクリーニング効果が増大し、ポテンシャルゆらぎは抑制される。しかし損傷が電子を補償することによってキャリア濃度が減少し、さらに正荷電ドナーイオンが増えることによってキャリアによるドナーイオンのスクリーニング効果が低減され、ポテンシャルゆらぎが増強する。—スクリーニング低減効果。³⁰⁾ (Ⅲ-4) キャリアなどを補償しない正-負に荷電した対欠陥(空孔-格子間原子や antisite 欠陥 $P_{Ga}^{(+)}$ - $Ga_P^{(-)}$ など)が内部電界を生じ、結果的には(Ⅲ-1)の効果に加わる。—正負対欠陥効果。ポテンシャルゆらぎ以外の効果としては、(Ⅳ)導入損傷(“乱れた領域”をも含む)が格子に応力歪みをもたらし、膨張歪みの場合には禁制帯幅を縮める効果となる、³⁷⁾—歪み効果、が考えられる。

Fig.5.8 から照射損傷の導入による E_{g10} の変化が極めて大きいので次のことが言える。放物型バンド端の平均的なエネルギーの禁制帯中への移動に関し、不純物の増加(N_D)のみによる影響と比べて、たとえそれと同程度の電子補償損傷の増加(N_{ed})であっても、10 MeV 電子線や速中性子線の照射損傷は強いポテンシャルゆらぎを誘起することによって非常に大きな影響を与える。なお照射によって増強されたポテンシャルゆらぎに基づく放物型バンド端の移動についてはFig.5.11 に模式図で説明を加えた。

b) 放物型バンド端の立ち上がり

Fig.5.7 と5.9 より、照射によって B 値は減少し、ドーピング効果に比べてその減少率は若干強調されることがわかる。よって放物型バンド端の状態密度分布の立ち上がりが一層ゆるくなると考えられる。なぜなら、不純物ドーピングによるよりもポテンシャルゆらぎが一層増強されるのでFig.5.11 の(a)と(c)の模式図で示すようにエネルギーごとに加算して得られる状態密度分布はよりゆるやかになると考えられるからである。Fig.5.7を見ると $E_{g10}-F_a$ と $B-F_a$ の振舞が良く似ているので、放物型バンド端の立ち上がりがゆるくなることとバンド端の禁

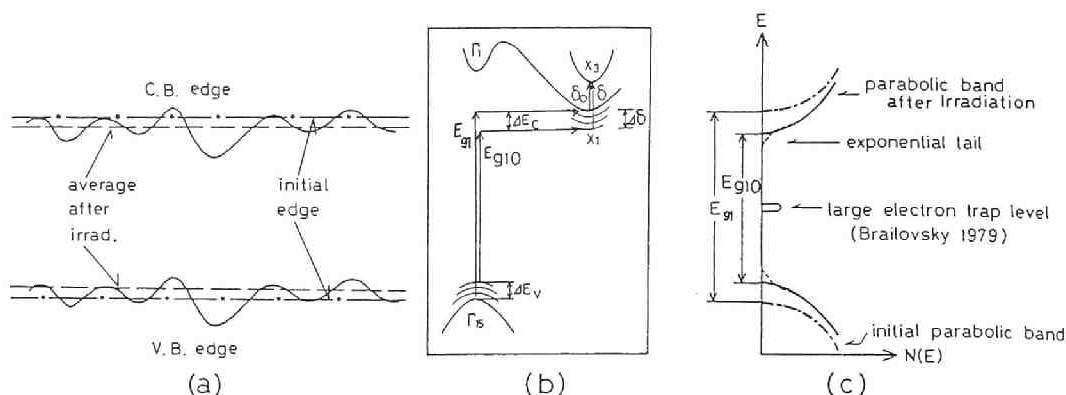


Fig.5.11 電子線や中性子線を照射したGaPのバンド端の変化を表す模式図。a) 伝導帯端と価電子帯端の空間的なゆらぎ（ポテンシャルゆらぎ）と平均バンド端の移動。b) $E-k$ 空間におけるバンド構造とバンド端の禁制帯中への浸み出し。 E_{g10} の縮み、 δ の増大、伝導帯端の移動 ΔE_c および価電子帯端の移動 ΔE_v も示してある。c) 伝導帯端と価電子帯端の状態密度分布の変化。 E_{g10} は禁制帯中へ移動した平均的放物型バンド端エネルギー間の差を表す。放物型バンド端の下には深い裾状態が描いてある。禁制帯中央付近には高濃度電子トラップ⁵⁾を示した。

制帯中への移動とは緊密な関係があることが推測できる。

c) 指数型裾状態

Fig.5.10 より、照射による N_{ed} の増加に基づく E_e の増大は同程度の N_D の増加に基づく変化に比べて極めて大きいことがわかる。 E_e の増大はポテンシャルの“深いゆらぎ”と関係するので、ドナーだけが增加するよりも照射によってさらにポテンシャルゆらぎが増強されることを考えれば容易に理解できる。

d) 速中性子線照射

Fig.5.7 には速中性子線照射したGaPの E_{g10} 、 B および E_e を F_a に対してプロットしておいた。いずれのプロットも大体10MeV電子線照射に対する E_{g10} 、 B および $E_e - F_a$ 曲線の上に乗っているので、速中性子線照射した試料中の損傷状態は10MeV電子線照射とそれほど変わらないと思われる。つまりこの結果も電子線照射による“乱れた領域”の導入の可能性を裏付けるものである。

5.5.4 光学ギャップの損傷濃度依存性

光学ギャップの縮み ΔE_{g10} を未照射試料のエネルギーギャップ E_{g1} からの E_{g10} の減少分として定義し、

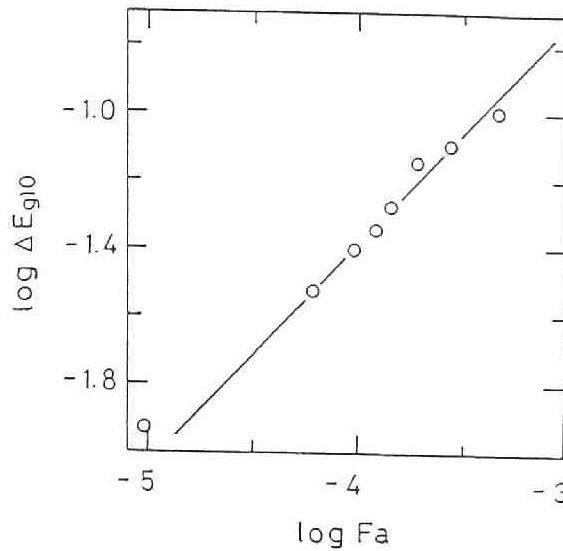


Fig. 5.12 光学ギャップの縮み ΔE_{g10} 対 F_a の両対数プロット。

$$\Delta E_{g10} = E_{g1} - E_{g10}(F_a) \quad [\text{eV}],$$

のように F_a の関数として表すことができる。Fig.5.7 に示した $E_{g10} - F_a$ のプロットから $\Delta E_{g10} - F_a$ のプロットに直すと Fig.5.12 のようになり、両対数をとると直線的である。この直線は

$$\Delta E_{g10} = 18.6 F_a^{2/3} \quad [\text{eV}], \quad (5.7)$$

のように表された。 F_a が $\Delta\alpha_b$ を通して全損傷濃度に比例するとしているので、光学ギャップの縮みは損傷濃度の $2/3$ 乗に従って増大する。不純物濃度に対しては ΔE_{g10} が $1/3$ 乗則に従うことを第3章で示したが、本実験ではそれとは異なる依存性を見出した。この違いは不純物ドーブと損傷導入による根本的な機構に由来するものであろう。

Fig.5.12 に示した直線をもっと大きな F_a まで延長すると $F_a = 0.041$ で元来のGaPのギャップが消失してしまう。すなわち $\Delta E_{g10} = 2.225\text{eV}$ になることが式(5.7)によってわかる。また Connel and Paul³⁸⁾によって報告されているアニールしたスパッタ a-GaP のギャップは 0.42eV である。そのギャップの結晶GaPのギャップからの縮み $\Delta E_{g10} \simeq 1.8\text{eV}$ を与える F_a 値は、式(5.7)によると、 $F_a = 1$ ではなく $F_a = 0.03$ である。つまりこれら2つの評価により、式(5.7)で示した ΔE_{g10} と F_a の関係が Fig.5.

12 に示した F_a の領域を越えて成立することではなく、 F_a に対する ΔE_{g10} の増大率が鈍るであろうと予想される。照射された結晶 GaP が F_a の大きな領域で仮に非晶質化するなら、運動量保存則の緩みのために光学ギャップを決めているバンド間遷移が間接型から非直接型(non-direct)¹⁹に移るであろう。そのために上で予想したようなことが起るものと考えられる。

5.6 光伝導によるバンド端の局在性評価

禁制帯中に浸み出したバンド端の状態が試料空間で広がった状態(非局在状態)かあるいは局在した状態^{39,40)}であるかという情報を得るために光伝導スペクトルを求め、吸収スペクトルと比較する。なぜなら光伝導には電子遷移の他にキャリアの輸送過程が含まれているからである。

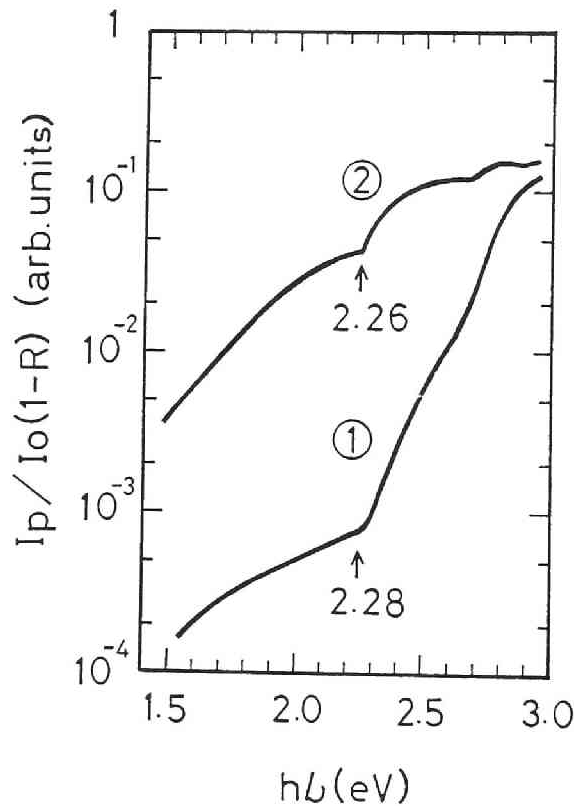


Fig. 5.13 GaP (Te) の 10 MeV 電子線照射による光伝導スペクトルの変化。矢印と数値は光伝導ギャップエネルギー E_{g1}^{*} を表す。①未照射試料 ($n_{c0} = 6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), ② $\phi = 1 \times 10^{17} \text{ el./cm}^2$ 。

GaP 試料の電子線(10MeV)照射前後の300Kにおける光伝導スペクトル $I_p/I_0(1-R)$ をFig.5.13 に示す。 $I_p(h\nu)$ は光を吸収して伝導帯あるいは価電子帯に発生したキャリアによる光電流, $I_0(h\nu)$ は試料表面に入射する光強度, $R(h\nu)$ は試料表面の反射率である。 $I_p/I_0(1-R)$ が大きいことは, 吸収が大きくキャリアが多量に発生したことで, キャリアが発生した状態の移動度 μ が大きいことを主に表している。図の縦軸は任意目盛であり, 未照射試料と照射試料間の光電流の大きさの比較は意味がない。双方のスペクトルで間接ギャップに対応する2.2 eV付近に急峻な立ち上がりが見られる。そのしきい値エネルギーがこの場合バンド間のギャップに相当するものとし, そのようなギャップを光伝導ギャップ E_{g1}^* と呼ぶことにする。 E_{g1}^* 以上の $h\nu$ では大きな光電流が現れるので, μ が有限な非局在状態間の遷移である。 E_{g1}^* 以下では μ が非常に小さいかあるいは $\mu = 0$ であるような局在状態が関係するような遷移であろう。図に示した試料では照射によって E_{g1}^* が減少することがわかる。そこで光伝導ギャップの縮み ΔE_{g1}^* を

$$\Delta E_{g1}^* = E_{g1i}^* - E_{g1}^*$$

のように定義する。 E_{g1i}^* は未照射試料の光伝導ギャップで, 通常のエネルギギャップに相当するものである。幾つかの試料によって ΔE_{g1}^* を見積ると, $\phi = 3 \times 10^{16} \text{ el./cm}^2$ で $\Delta E_{g1}^* \simeq 0$, $\phi = 1 \times 10^{17} \text{ el./cm}^2$ で $\Delta E_{g1}^* = (20 \pm 5) \text{ meV}$, $\phi = 3.2 \times 10^{17} \text{ el./cm}^2$ では $\Delta E_{g1}^* = (30 \pm 5) \text{ meV}$ であった。もし光キャリアが局在状態から非局在状態への遷移によって発生したとすると, これらの値は幾分かの誤差を含むことになるが, その程度は小さいものと思われる。なぜなら, 局在状態の密度は非局在状態に比べて通常小さいし, さらに局在状態で発生した一方のキャリアは伝導に寄与できないからである。またもし局在状態に光励起されたキャリアが熱エネルギー kT のために非局在状態に熱励起されることによって光伝導に大きな寄与をするとすれば, 上の数値は kT 分の誤差を含むことになる。しかしこの効果も非常に小さい。なぜなら局在状態に光励起されたキャリアは照射試料ではギャップ状態を介して再結合する方が支配的と考えられるからである。仮にこのような2つの効果による誤差を含むとすれば, 非局在状態間のしきい値エネルギーと考えている E_{g1}^* は若干小さ目に見積ったことになり, ΔE_{g1}^* はその分だけ大き目に見積ったことになる。

照射試料の光学ギャップの縮み ΔE_{g10} は Fig. 5.7 の実験結果によって見積ることができる。 $\phi = 1 \times 10^{17} \text{el./cm}^2$ で約 67 meV, $\phi = 3.2 \times 10^{17} \text{el./cm}^2$ では約 100 meV である。このような ΔE_{g10} の値は上に示した同じ ϕ における ΔE_{g1}^* に比べて 3 倍程度大きい。したがって、照射によって禁制帯中に浸み出した結合された放物型バンド状態 (joint density of states) の内、深い方の 2/3 は局在していることがわかった。双方の“ギャップ”の定義の違いから生じるエネルギーの絶対値の違いは、差分としての縮み(変化分)をとることによって帳消しになっている。

5.7 照射試料の“ X_1 — X_3 吸収バンド”の決定法

照射したGaPのバンド端は変形を受け、その原因が照射損傷によって誘起される強いポテンシャルゆらぎであることを基礎吸収端の変化によって前節までに述べた。このように伝導帯端 X_1 が変形するなら、 $X_1 \rightarrow X_3$ 遷移に基づく α_1 バンドは必ず照射によって変化するはずで、それを詳しく調べることによって価電子帯端の変化を含まない伝導帯端みの変化を知ることができる。このような目的で、まず照射試料の電子の補償中心を調べ、深い準位を考慮した電子統計によって α_D 成分(2.7節)を補正し、 α_1 (300)バンド(3.4節)を求めることから始める。

5.7.1 α_D (300) 成分の補正

300 Kにおける“付加的吸収バンド”の10 MeV 電子線照射による変化をFig.5.14に示す。

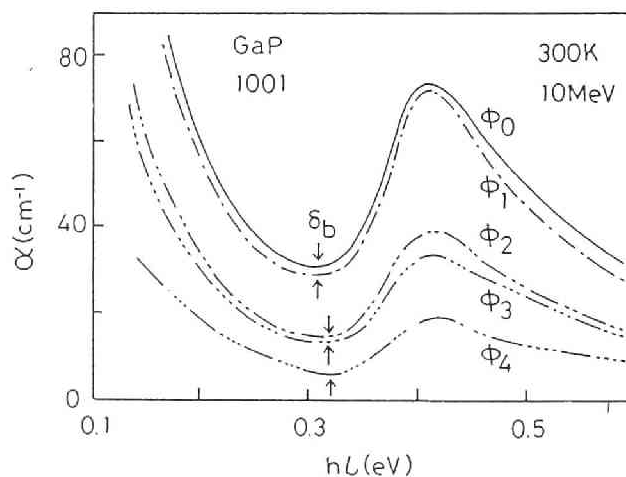


Fig. 5.14 GaP1001 の電子線照射による“付加的吸収バンド”の変化。 ϕ_0 は照射前を意味し、 $\phi_1 \sim \phi_4$ の値はTable5-1に示してある。矢印で示した δ_b は極小点エネルギー。

試料はGaP1001でTeドーブ、 $N_D = 9.28 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、パラメータは ϕ である。矢印は極小点エネルギー δ_b を示し、 ϕ の増加と共に高エネルギーに移動する。吸収バンドの大きさが低下するのは禁制帯中に導入された電子の補償中心に X_1 バンドのキャリアが捕獲除去されるからである。照射は4回積算して行ったが、例えば4回目の照射試料を1001 ϕ_4 と記す。

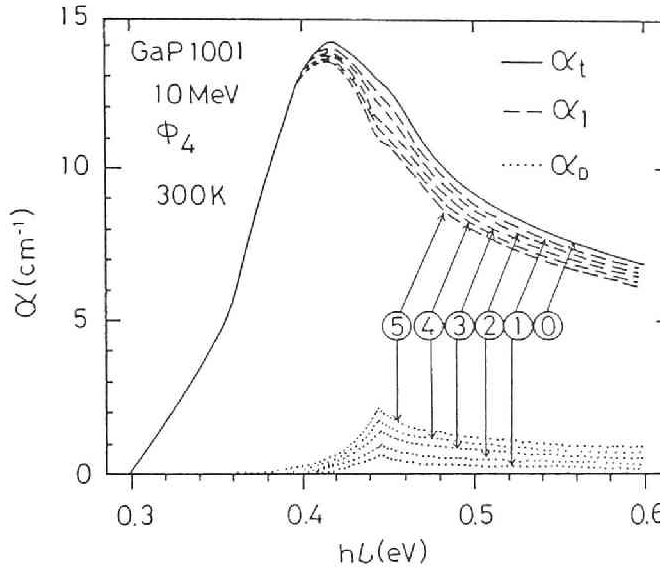


Fig. 5.15 GaP1001 ϕ_4 の α_t (300) バンドと式(3.3)で表される α_D (300)成分の補正による α_1 (300)バンド。① $F_D=0$, ①0.03, ②0.05, ③0.08, ④0.10, ⑤0.12。

“長波長吸収成分”を補正して得られた1001 ϕ_4 の α_t (300)バンドをFig.5.15に示す。この図には試行法に基づく α_t (300)バンドからの α_D (300)成分の補正による α_1 (300)バンドの求め方を示した。理論 α_1 曲線のフィッティングによってこの図の場合は分離補正係数 $F_D = 0.05$ (2.7節)が最適と判断される。しかしより信頼性の高い F_D 値は、2.7節で示した1001 ϕ_4 をも含めた種々の試料で得られた式(2.18)で表される $\eta_{eq}(T)$ を用いて決めることができる。つまり式(2.17)に300Kでのパラメータと η_{eq} を適用して、

$$F_D(300) = R_D(300) \eta_{eq}(300) \quad (5.8)$$

より $F_D(300)$ の値が計算できる。 $R_D(300)$ は統計計算によって求めなければならないが、その計算法については付録-Aで記述することにし、その結果得られた値をTable

Table 5-1 Changes in values of parameters and densities at 300K
with dose for the sample 1001($N_D=9.28 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$;Te).

ϕ $\times 10^{-15}$ (el./cm ²)	R_D	F_D^*	n_c $\times 10^{-17}$ (cm ⁻³)	N_{t1} $\times 10^{-15}$ (")	N_{t2} $\times 10^{-15}$ (")	N_{t3} $\times 10^{-15}$ (")	N_{t4} $\times 10^{-15}$ (")	N_{ts} $\times 10^{-17}$ (")	N_{cx} $\times 10^{-17}$ (")	N_{cd} $\times 10^{-17}$ (")	N_{ed} $\times 10^{-17}$ (")
before	0.334	0.043	6.21	—	—	—	—	—	—	—	—
(ϕ_1) 5	0.335	0.044	5.85	3.22	3.12	1.67	2.52	0.105	0.378	0.359	0.482
(ϕ_2) 30	0.368	0.048	3.32	26.0	25.2	13.3	20.4	0.849	3.19	2.89	4.03
(ϕ_3) 47	0.379	0.049	2.52	33.2	32.2	17.1	26.2	1.09	4.12	3.69	5.21
(ϕ_4) 61	0.398	0.052	1.42	43.2	42.0	22.2	34.0	1.41	5.53	4.79	6.93

* $F_D = R_D \eta_{eq}$

5-1 に示す。この $R_D(300)$ の値と $\eta_{eq}(300) = 0.131$ を用いると 1001 ϕ_4 では $F_D(300) = 0.052$ を得た。以上のようにして決めた各照射試料に対する $F_D(300)$ の値も Table 5-1 に示す。 F_D 値が決まると式(3.3)より、各照射試料の $\alpha_1(300)$ バンドが得られ、それに理論 α_1 曲線をフィットした結果を Fig.5.16 に示す。フィッティングの結果として得られる δ や m_2^*/m_1^* の照射変化については 5.9 節で述べる。

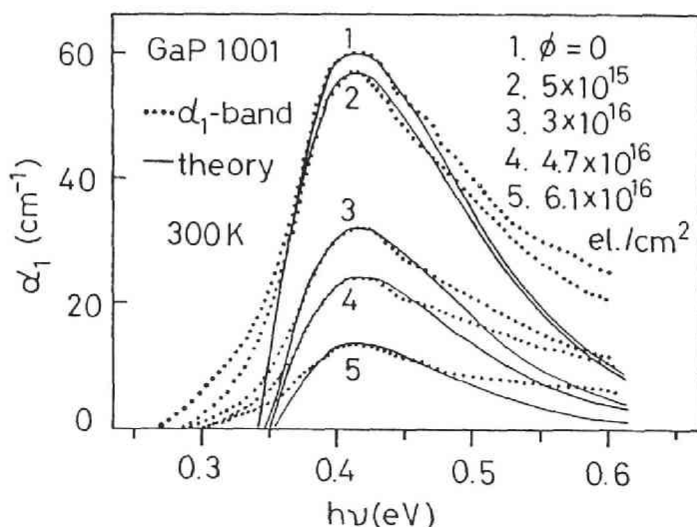


Fig.5.16 照射による $\alpha_1(300)$ バンドとそれにフィットした理論 α_1 曲線の変化。パラメータは照射量。

5.7.2 照射によって導入される電子の補償中心

式(2.15)で定義された $R_D(300)$ をフェルミ統計によって計算するためには、照射によって導入される禁制帯中の深い準位を評価する必要がある。4.5節ではDLTSによって種々の試料で検出される深い電子トラップを示した。ここではその内4つの準位 (I_2, I_3, I_4, I_7) が各々の照射量で導入されているものと仮定する。これら4つのトラップは以後名称を変え、Fig.5.17 に示したようにエネルギー準位の浅い方から順に $t_1(0.26\text{eV})$, $t_2(0.32)$, $t_3(0.36)$ および $t_4(0.62)$ とする。括弧内の数値は活性化エネルギー ΔE_{ti}

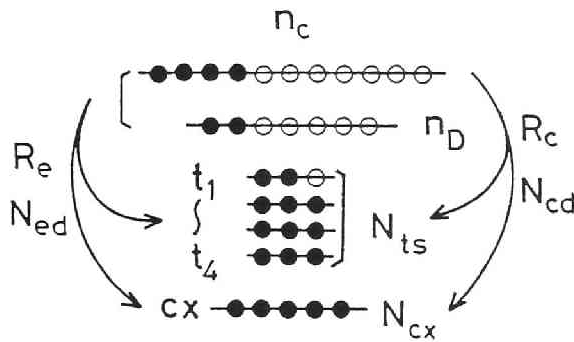


Fig.5.17 欠陥準位と電子捕獲を表す模式図。伝導帯電子 (n_c) のみを捕獲 (R_c) している準位密度が N_{cd} , 伝導帯電子とドナー電子 (n_D) を捕獲 (R_e) しているのが N_{ed} である。

($i = 1 \sim 4$) である。それらの濃度 N_{ti} は Table 4-2 に示したトラップ導入率 η_{ti} (4.5節) によって $\eta_{ti} \phi$ として計算できる。照射量の値が比較的正確な $\phi_4 = 6.1 \times 10^{16} \text{el./cm}^2$ では、たとえば $N_{t1} = 4.32 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ である。1001 ϕ_4 の各トラップの N_{ti} の値を Table 5-1 に示す。

他の照射量 $\phi_1 \sim \phi_3$ では ϕ の誤差が比較的大きいので、 N_{ti} の算出にはより精度の高い照射後の実測によって得た $\alpha_t(300)$ バンドのピーク値 α_{tp} を使うことにした。すなわち、 α_{tp} の減少分 $\Delta \alpha_{tp}$ は導入損傷濃度に直接関係するので、 ϕ_4 での N_{ti} の値を基準にして他の $\phi_1 \sim \phi_3$ ではそれを $\Delta \alpha_{tp}$ の大きさで内分した。その結果得られた各照射試料に対する N_{ti} の値を Table 5-1 に示す。

照射試料のキャリア濃度 n_c の算出法も付録-Aで記述するが、Table 5-1 に示したその結果を参考にすると、1001 ϕ_4 ではキャリア濃度の減少 Δn_c は $4.79 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ にものぼる。ところが $t_1 \sim t_4$ のトラップ濃度の合計を $N_{ts} (= \sum_{i=1}^4 N_{ti})$ とすると Table 5-1 に示

したように ϕ_4 での N_{ts} は $1.41 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ にしか過ぎない。つまりこれら4種のトラップはキャリアを捕獲している深い準位の内の極く一部を見積ったに過ぎず、たとえ第4章のDLTSの測定で見つけた $I_1 \sim I_7$ までの全トラップを考慮したとしてもそれらの合計濃度は Δn_c に比べて非常に少ないことがわかる。よってここで考慮している $t1 \sim t4$ の4種のトラップ以外の電子補償中心を考え、それを全部まとめて cx と呼び、その濃度を N_{cx} とする。Fig.5.17に示したように cx のエネルギー準位は $t4$ の0.6 eVよりもずっと深いとしておく。 N_{cx} の決定は付録-Aのフェルミ統計による計算の中で行い、得られた値をTable5-1に示す。以上のような深い準位を考慮した $R_D(300)$ の計算は付録-Aで記述する。

10M eVの電子線を照射したGaPには“乱れた領域”のような損傷が存在する可能性があることを前に述べた。一方、シャープなDLTSピークが検出されるので比較的単純な欠陥が存在することも確かである。よってこの場合“乱れた領域”以外の結晶空間にDLTSで検出できるような単純欠陥が散在しているような損傷のモデル^{14,34,41,42)}が当てはまる。これを以後、損傷のクラスターモデルと呼ぶことにする。

DLTSで検出できなかった高濃度の補償中心 cx の一部としてはBrailovskyら⁵⁾によって見い出された1.2 eVの深い準位が考えられる。そして大部分の電子は“乱れた領域”内部で補償され、それが cx の原因であると考えerことは妥当である。^{41,42)} ショットキー接合面に位置している“乱れた領域”部分ではこのように補償中心の準位が非常に深いので、実験した温度範囲内では捕獲電子の熱放出が起らないものと考えられる。よってもっと高温までDLTS測定を広げるか、あるいは光容量法を適用すれば、“乱れた領域”の補償中心の準位分布に対する情報が得られるものと期待される。

5.8 300Kでの“ X_1-X_3 吸収バンド”の照射変化と電子除去率

前節の付録-Aではループ計算によって電子統計と α_D 成分の補正を同時に行うことができることを示し、その結果 $\alpha_1(300)$ バンドを初め、種々のパラメータ値を求めることができた。ここではそれらの照射変化を示し、検討する。さらにキャリア補償損傷や電子補償損傷の濃度およびキャリア除去率や電子除去率を定義し、定量化する。

5.8.1 $\alpha_1(300)$ バンドと $n_c(300)$ の照射変化

Fig.5.16に示した $\alpha_1(300)$ バンドのピーク値 $\alpha_{ip}(300)$ は ϕ の増加と共に明らかに減

少する。キャリア濃度と強く関係するそのバンドの積分強度 S_1 をバンドの低エネルギー側の立ち上がりから高エネルギー側の 0.6 eV までを積分することによって求めた。 $\alpha_{ip}(300)$ と S_1 の照射変化を比較するために、照射後の値を照射前の値で規格した $\alpha_{ip}(300)/\alpha_{ip}^0(300)$ と S_1/S_1^0 を ϕ に対してプロットすると Fig.5. 18 のようである。同図の右軸には、 n_c が S_1 に比例するとしたときの $n_c(300)$ の値も目盛った。2 種のプロットはほとんど重なり、照射によるキャリア濃度の変化は $\alpha_{ip}(300)$ バンドのピーク値と積分強度の

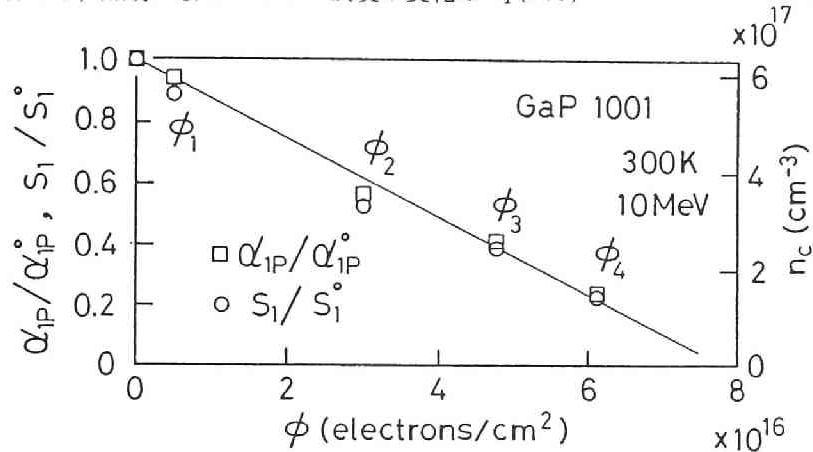


Fig.5.18 照射による $\alpha_{ip}(300)/\alpha_{ip}^0(300)$, S_1/S_1^0 および $n_c(300)$ の変化。

どちらでも見積ることができることがわかった。そこで以後、照射試料の n_c の見積りにも未照射試料と同様に α_{ip} (式 (3.5)) を用いることにする。

5.8.2 キャリア除去率と電子除去率

a) キャリア補償損傷濃度

Fig.5.18の実線は $\alpha_{ip}(300)/\alpha_{ip}^0(300)$ の各プロットを通るように引いた直線で、 ϕ_2 を除いて他のプロットは良く直線に乗っている。 ϕ_2 のプロットの直線からの逸脱は照射量の見積りが小さ過ぎたことが原因と思われる。この直線は図の照射量の範囲における $\Delta n_c - \phi$ の線型関係を表している。Fig.5.17 に示したように、照射による伝導帯のキャリア濃度の減少 $\Delta n_c = n_{c0} - n_c$ によって、1 個の電子が 1 cm 進む当りのキャリア除去率を

$$R_c(300) = \Delta n_c(300) / \phi \text{ [cm}^{-1}\text{/el.]}, \quad (5.9)$$

と定義する。Fig.5.18 の直線から平均値として

$$R_c(300) = 7.87 \text{ cm}^{-1}/\text{el.}, \quad (5.10)$$

を得た。キャリアを 300K で補償（あるいは捕獲）している損傷の濃度 N_{cd} は $\Delta n_c(300)$ に等しく、各照射量でのその値を Table 5-1 に示す。また $R_c(300)$ の線型性が成り立つ領域では

$$N_{cd} = \Delta n_c(300) = R_c(300) \phi \quad [\text{cm}^{-3}], \quad (5.11)$$

によって N_{cd} を見積ることもできる。

b) 全電子補償損傷濃度

照射によって導入された補償損傷には伝導帯のキャリアだけが除去されるわけではなく、Fig.5.17 に示したように、300 K でドナー準位を占有していた電子も除去されその濃度 $n_D(300)$ が減少する。 $n_D(300)$ の値は前節の付録-A で記述した電子統計によって自己無撞着に決められており、その減少濃度 $\Delta n_D(300)$ はドナー電子を補償している損傷の濃度 N_{Dd} に等しいとする。照射によって導入されたこのような全電子の補償損傷の濃度 N_{ed} は

$$N_{ed} = N_{cd} + N_{Dd} = \Delta n_c(300) + \Delta n_D(300) \quad [\text{cm}^{-3}], \quad (5.12)$$

と表せる。 N_{cd} と N_{Dd} を損傷の種類で区別することは勿論できない。各照射量での N_{ed} の値を Table 5-1 に示す。ここで、電子除去率 R_e を

$$R_e(300) = \{ \Delta n_c(300) + \Delta n_D(300) \} / \phi \quad [\text{cm}^{-1}/\text{el.}], \quad (5.13)$$

のように定義すると、式 (5.12)、(5.13) より

$$N_{ed} = R_e(300) \phi \quad [\text{cm}^{-3}], \quad (5.14)$$

と表せる。各照射量での値を平均すると、

$$R_e(300) = 11.4 \text{ cm}^{-1}/\text{el.}, \quad (5.15)$$

を得た。式 (5.11)、(5.14) からわかるように R_c や R_e は除去率を表すと同時に N_{cd} や N_{ed} の導入率をも表す。

c) 各種損傷濃度の照射変化

Table5-1 に記載した各種欠陥・損傷の濃度の内、 $(N_{ts} + N_{cx})$ は DLTS で評価したトラップ濃度と自己無撞着な電子統計で決定した電子補償中心 cx の濃度の合計であり、これは照射によって導入される“全損傷濃度”の1つの表現である。Fig.5.19 には ϕ に

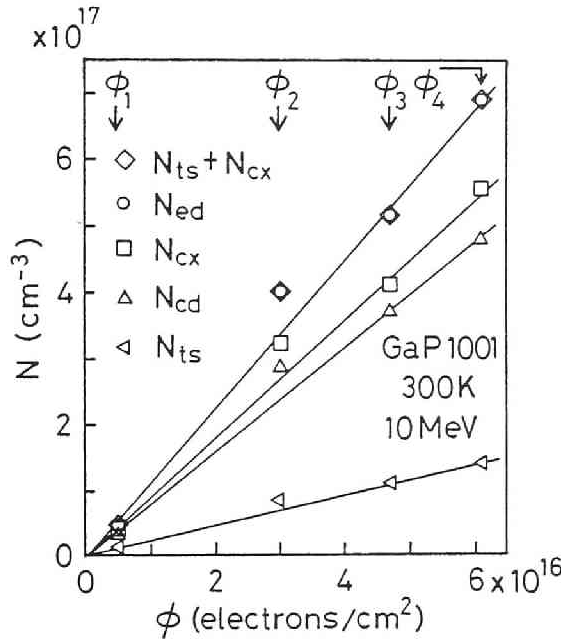


Fig. 5. 19 照射量に対する各種損傷の濃度変化。 N_{ed} と $(N_{ts} + N_{cx})$ のプロットは全て重なっている。

対する N_{ts} , N_{cx} および $(N_{ts} + N_{cx})$ のプロットを示す。一方 N_{ed} も同じ電子統計で決定した“全電子補償損傷”の濃度であり、同じく Fig.5.19 に示す。 ϕ_2 のプロットを除くとどの濃度もほぼ ϕ に対して直線的に増大する結果が得られた。 $(N_{ts} + N_{cx})$ が N_{ed} よりも約0.2%大きい理由は、前者が300Kで電子が占有していない準位(主にt1レベル)の濃度をも含むのに対して、後者は電子の減少分として見積ったために電子が占有しているものだけを勘定していることである。なお77Kでの電子統計の結果得られた $R_e(77)$ の値は実質上 $R_e(300)$ と等しいことを確認した。つまり77Kでの伝導帯電子とドナー電子の減少濃度の合計 ($\Delta n_c(77) + \Delta n_D(77)$) は式(5.12)で表される300Kでのそれと等しく、300Kで N_{ed} を評価しておけば充分であることがわかった。

5.8.3 E_F , R_D , F_D および A_{13}^2 の照射変化

損傷濃度 N_{ed} (あるいは照射量) の増加に伴う 300K での E_F の変化を Fig.5.20 に示す。

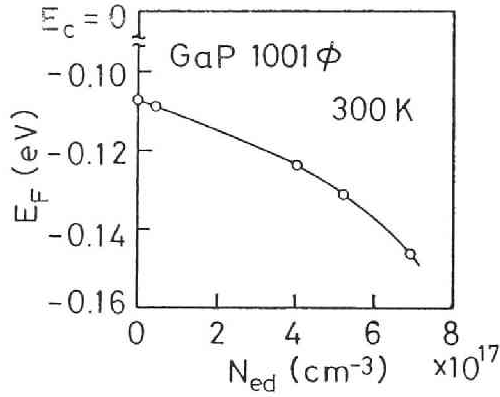


Fig. 5.20 N_{ed} に対する E_F の変化。 $E_c = 0$ とした。

N_{ed} の増加に対して電子が禁制帯中の準位に補償される割合が増し, E_F は低下する。
 $N_{ed} = 4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ を越えると E_F の低下が激しくなるが, 図の最大 N_{ed} でも t1 トラップの準位はまだ E_F の下にある。 N_{ed} の増加に伴って式 (2.7b) の振動子強度 A_{13}^2 が減少し, また E_F の低下のために $R_D(300)$ と $F_D(300)$ が大きくなったことを付記する。 $\alpha_1(300)$ バンドのピークエネルギーは高エネルギーに移り, 半値幅が減少した。このような変化は後で示す δ や m_2^*/m_1^* の照射変化に帰着できる。

5.9 照射による δ および m_2^*/m_1^* の変化と伝導帯端の変形

照射試料 1001 の $\alpha_1(300)$ バンドに対するフィッティングによって得た δ と m_2^*/m_1^* の N_{ed} に対するプロットを Fig.5.21a に示す。同図には $\alpha_D(300)$ 成分を補正しない, つまり $F_D = 0$ としたときの $\alpha_t(300)$ バンドに対するフィッティングによって得た δ_t と $(m_2^*/m_1^*)_t$ もプロットしてある。 δ_t や $(m_2^*/m_1^*)_t$ が δ や m_2^*/m_1^* に比べて小さい結果は不純物ドーピングの場合と同じである。 1001 ϕ_4 では $\alpha_D(300)$ 成分の補正を行わない場合, δ_t が 0.6% 小さく, $(m_2^*/m_1^*)_t$ は 6% 小さい。よって $\alpha_D(300)$ 成分の補正は特に m_2^*/m_1^* の評価に対して重要である。 Fig.5.21b は m_2^* を一定とした場合の m_1^* の変化である。

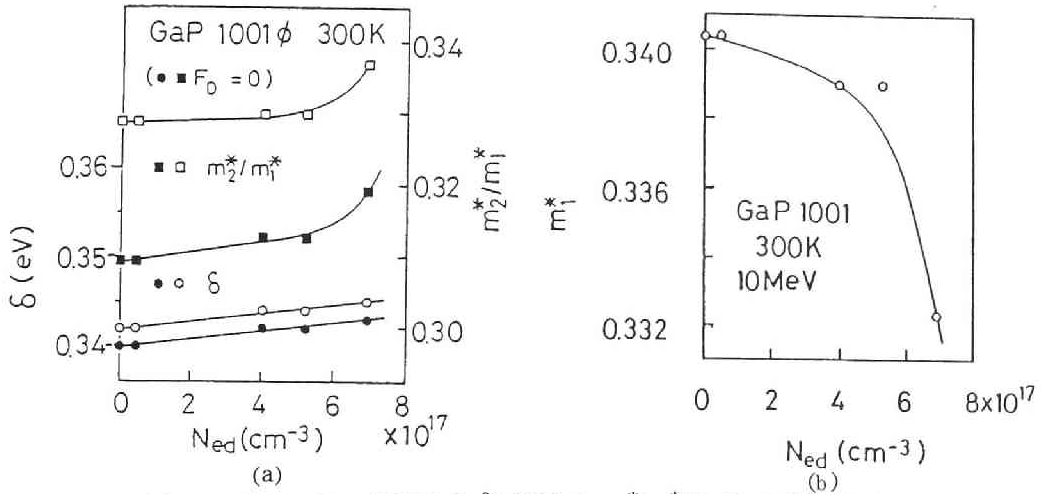


Fig. 5.21 a) N_{ed} に対する $\delta(300)$ と $m_2^*/m_1^*(300)$ の変化 (中抜きプロット) および $F_D = 0$ に対応する δ_t と $(m_2^*/m_1^*)_t$ の変化 (中塗りプロット)。b) $m_2^* = 0.112$ が一定の場合の m_1^* の変化。

a) $\delta(300)$ の増大と放物型伝導帯端の移動

照射試料ではポテンシャルゆらぎの効果がバンド端の変形に対して重要であることを5.5節で述べた。X₁ バンドに比べてX₃ バンドに及ぼすポテンシャルゆらぎ効果が小さいとすれば、損傷導入による $\delta(300)$ の増大は放物型伝導帯端X₁ の“平均エネルギー”の禁制帯中への移動 ΔE_c に相当する。この移動エネルギー $\Delta E_c = \Delta\delta$ は $\phi_4 = 6.1 \times 10^{16}$ el./cm² で3 meV と見積られ、それは未照射試料の δ の値の約0.9%に当る。

照射による $\Delta E_{g10}(300)$ の増大は伝導帯端と価電子帯端の移動の合計である。 $\Delta E_{g10}(300)$ と $\Delta\delta(300)$ を N_{ed} に対して同一グラフ上にプロットするとFig.5.22 のようになる。ただし $\Delta E_{g10}(300)$ は大きいので、 $\Delta E_{g10}/5$ にしてある。この結果は、伝導帯端の移動 $\Delta E_c = \Delta\delta$ に比べて価電子帯端の移動 ΔE_v が特に低 N_{ed} 領域で大きいことを示している。照射による電子濃度の減少のために伝導帯では未照射時の電子間相互作用と電子-ドナー間相互作用に基づく下方への移動が妨げられる。さらに導入された損傷の負電荷によっても伝導帯は上方へ、価電子帯も上方へ移動することが考えられる。このような理由によって ΔE_v が ΔE_c より大きいものと思われる。それに対するもう一つの理由は強い内電界に基づくフランツ-ケルディッシュ効果である。価電子帯のポテンシャルの高い部分から伝導

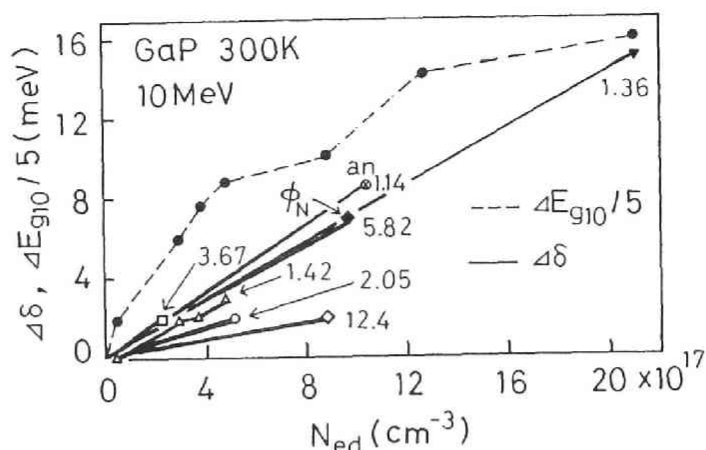


Fig.5.22 種々の試料の $\Delta\delta$ (300) 対 N_{ed} および $\Delta E_{g10}/5$ 対 N_{ed} のプロット。 \circ 1002($N_D = 8.40 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$; Te), Δ 1001 (9.28×10^{17} ; Te), \blacklozenge 1900 および \blacktriangledown 1901 (2.09×10^{18} ; Te), \diamond 1003(3.40×10^{18} ; Te), \square 1620(1.12×10^{18} ; S), \otimes 622(1.24×10^{18} ; Te)。 ϕ_N は速中性子線照射, an は照射 ($2 \times 10^{17} \text{ el./cm}^2$) 後 300°C でアニールした試料を表す。図中の (数値 $\times 10^{17}$) は n_c の値を表す。プロット間の区別をするためにプロットを折れ線で結んだ。

帯のポテンシャルの低い部分へ電子が遷移すれば、バンド間の吸収から求めた E_{g10} は必ずしも平均的なバンド間エネルギーに対応せず、それよりも小さい。したがってバンドの移動を大きく見積ったことになり、 $\Delta E_{g10} - \Delta\delta$ が正しい ΔE_v を与えないことになる。

Fig.5.22 にはドナー濃度の異なる試料に対する $\Delta\delta$ 対 N_{ed} もプロットした。Teドープ試料 1001, 1002, 1003, 1901, 622 だけで考えると、照射後残留しているキャリアの濃度が高い程 (\diamond と \circ プロット), N_{ed} に対する $\Delta\delta$ の増大率が小さい。その理由は残留キャリア濃度が高い試料ではスクリーニング効果が大きく、ポテンシャルゆらぎを抑制するために同じ N_{ed} でも $\Delta\delta$ が小さいと考えられるからである。

b) $m_2^*/m_1^*(300)$ の増大 (m_1^* の減少)

m_2^*/m_1^* は N_{ed} の増加につれて増大した。X₃ バンドの有効質量 $m_2^*(300)$ が変化しないと仮定した場合の $m_1^*(300)$ の変化を Fig.5.21b に示した*。X₁ バンド底の平均的な $m_1^*(300)$ は N_{ed} の増加につれて減少する。最大の N_{ed} におけるその減少分は照射前の値の 2.4% に当る。5.5 節では損傷の導入によって放物型バンド端の状態密度の立ち上が

* 未照射の低ドープ試料での $m_2^*/m_1^* = 0.32$ に対して $m_1^* = 0.35^{43)}$ とすると $m_1^* = 0.112$ である。

りがゆるくなることを述べた。このこととここでの m_1^* の減少とは定性的に一致している。照射による m_1^* の変化に対する詳しい考察は付録-Bで行うことにする。

c) 不純物ドープ効果との比較

Fig.5.23 に $\delta(300)$ の N_D および $N_D + N_{ed}$ に対するプロットを示す。 $\delta(300)$ は N_D に対する増大率より N_{ed} に対する増大率の方がはるかに大きく、高 N_{ed} 試料ではそれが

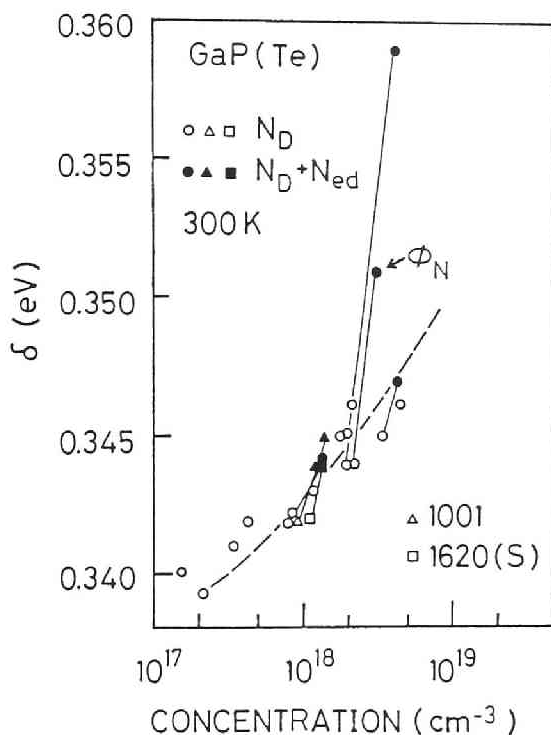


Fig. 5. 23 各種試料の N_D あるいは $N_D + N_{ed}$ に対する $\delta(300)$ の変化。塗りつぶしたプロットが照射試料で横軸は $N_D + N_{ed}$ と読みとる。 ϕ_N は速中性子線照射を表す。

顕著である。同図に示した速中性子線照射の結果と比較すると、速中性子線照射効果は電子線照射効果とあまり変わらない。照射によって δ の増大すなわちバンド端の移動が増強される原因は主にポテンシャルゆらぎの増強効果であった。損傷によるこのポテンシャルゆらぎ効果は、損傷濃度と同程度のドナー濃度を増加したときの電子間相互作用や電子-ドナー間相互作用よりも、放物型バンド端の移動に対して非常に大きな影響を与えることがこのような結果によってわかった。

不純物ドーブ試料や照射試料では部分的な不規則性の導入のために運動量保存則の緩みが考えられる。したがって今まで扱ってきた $X_1 \rightarrow X_3$ 直接遷移に基づく理論式 (2.7) の適用性を吟味しなければならない。詳しい記述は付録-C ことにし、結論的には、 k - 保存則の緩みの効果は有効質量の中に押し込めることができる。^{44,45)} よって式 (2.7) は上のような試料に対しても適用できる。さらに k - 保存則の緩みが有効質量の変化に与える影響が無視できることもわかった。

5.10 δ および m_2^*/m_1^* の温度変化に及ぼす照射効果

5.10.1 $\alpha_1(T)$ バンドの分離とフィッティング

10 MeV 電子線を照射した試料 1001 ϕ_4 の $\alpha_1(T)$ バンドの温度変化を Fig.5.24 に示す。

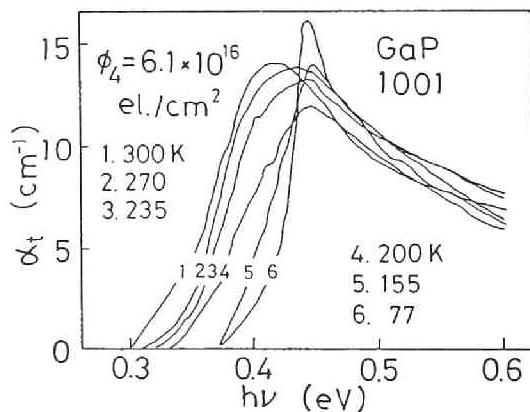


Fig. 5.24 照射試料の $\alpha_t(T)$ バンドの温度変化。

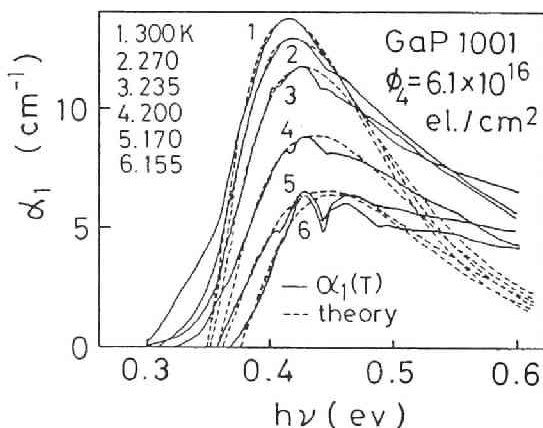


Fig. 5.25 照射試料の $\alpha_1(T)$ バンドとフィットした理論 α_1 曲線の温度変化。

各温度で $\alpha_t(T)$ バンドから分離した $\alpha_1(T)$ バンドおよびフィットした理論 α_1 曲線をFig.5.25に示す。これらの試料における $F_D(T)$ の値は試行法で決定したものであり、 $\eta(T)$ の値は $F_D(T)/R_D(T)$ によって計算した。 $1001\phi_4$ の $\eta(T)$ をFig.2.13にプロットし、そこでは $\eta(T)$ が試料の種類に依存しないことを確認した。 F_D 対 T のプロット、 R_D-T 曲線および $R_D\eta_{eq}-T$ 曲線は他のドーブ試料と共にFig.3.12に示し、ドーブ試料と比較した。 $1001\phi_4$ の $R_D(T)$ や $F_D(T)$ が、同程度の N_D 値を持つ1004と振舞が少し異なるのは深い準位に原因している。 $1001\phi_4$ の σ_{1p} と A_{13}^2 は他のドーブ試料に比べて低温側で異常に増大した。このことは後述する電子の裾状態への偏在効果と深く関係していると考えられる。

Fig.5.24で留意しておかなければならないことは、77Kでの $\alpha_t(77)$ バンドが未照射の $\alpha_t(77)$ バンドとほとんど変らなかったことである。それは、この程度の照射量では $D(1s) \rightarrow D(2p' \pm) \cdot X_3$ 遷移吸収すなわちドナーの状態や X_3 バンドには損傷がそれ程大きな影響を及ぼさないということを示唆している。

5.10.2 低温での δ の異常増大と深い裾状態

$1001\phi_4$ の温度に対する δ の変化をドーブ量の異なる4種の未照射試料と共にFig.5.26に示す。 $1001\phi_4$ の照射前の $\delta-T$ は1004と同じと考えてよい。損傷の導入によって300Kでの $\delta(300)$ が増大することを5.9節で述べた。その変化 $\Delta\delta(300) = 3\text{ meV}$ はFig.5.26では300Kにおける1004に対する $1001\phi_4$ の δ の増大として現れている。この放物型

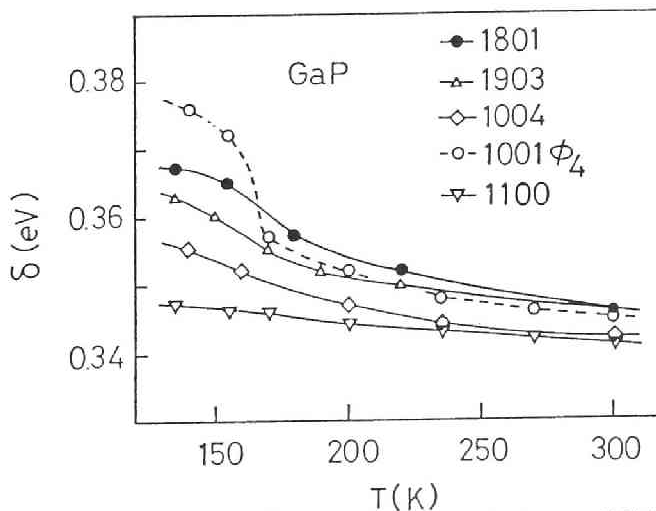


Fig.5.26 $1001\phi_4$ の $\delta-T$ のプロット。他はドーブ試料でFig.3.13のプロットと同一である。

伝導帯端の移動による影響は 175K 近辺まで $\delta - T$ にそのまま現れている。しかしそれより低温では他のドーブ試料に比べて 1001 ϕ_4 の δ が極端に増大する。不純物ドーブ試料のこのような δ の異常増大は深い裾状態に電子が偏在する効果を反映していた。照射試料でも同様のことが考えられるが、なぜ $\Delta\delta(300)$ に比べて低温での異常増大が極端に大きいのかを以下で考えてみる。

照射による $\Delta\delta(300)$ の増大は、電子間および電子-ドナー間相互作用の効果の減少に打勝つ、ポテンシャルゆらぎ効果の増強に起因していた。よって照射試料では、深いポテンシャルゆらぎと密接に結び付く深い裾状態が極めて“深い”と考えられる。300K のような高温では電子は熱エネルギーのために比較的伝導帯の高エネルギー部分、すなわち放物型状態に分布しており、 $\delta(300)$ に対する“深い”裾状態の寄与は小さい。しかし、140K のような低温では電子がこの“深い”裾状態に偏在するようになり、 $\delta(T)$ に直接大きな寄与をすることになる (Fig.3.18 参照)。したがって照射試料では低温での δ の異常増大が極めて大きい。

以上のような考察によって次の重要な結論が導かれる。照射効果はドーブ効果に比べてより大きなポテンシャルゆらぎを誘起する。このポテンシャルゆらぎ効果は放物型伝導帯端の移動にある程度大きな寄与を及ぼすが、それよりも、深い裾状態の形成に非常に大きな影響を及ぼす。

5.10.3 m_2^*/m_1^* の温度変化

1001 ϕ_4 の m_2^*/m_1^* の温度変化を未照射のドーブ試料と共に Fig.5.27 に示す。温度の

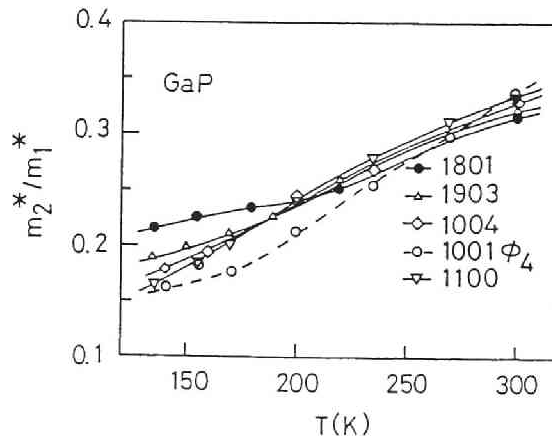


Fig. 5.27 1001 ϕ_4 の $m_2^*/m_1^* - T$ のプロット。他はドーブ試料で Fig.3.14 と同一プロット。

低下につれて、 $1001\phi_4$ の m_2^*/m_1^* の減少が激しい。しかし、 $T \lesssim 175\text{ K}$ のような低温になると m_2^*/m_1^* の減少率が著しく鈍り始め、その振舞は高ドーブ試料1801 と似ている。Fig.5.26 の δ も同じ温度領域で異常増大を表しているので、このような温度領域で X_1 バンド底の電子が深い裾状態に偏在することによる m_1^* の増大の抑制効果が現れ始めることが認められた。

5.11 δ および m_2^*/m_1^* の温度変化の理論的説明

5.11.1 状態密度のモデル

3.7 節では不純物ドーブ試料の δ の異常増大を説明するために、P-Eモデルを用いた。しかし、Fig.5.26 からわかるように、 $1001\phi_4$ の $\delta(T)$ は他のドーブ試料と明らかに振舞が異なり、これにP-Eモデルを適用してもドーブ試料を含めて矛盾なく説明できる解が得られない。さらにこの章全般にわたって述べて来たように、照射試料のバンド端はドーブ試料のそれとかなり状態が異なっていると考えられる。そこで照射試料に対しては別の最も簡単なモデルとして矩形型状態密度分布（矩形モデルと呼ぶ）を用いることにする。

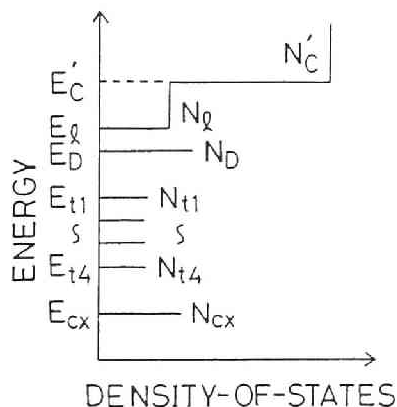


Fig. 5. 28 矩形モデルの模式図。 N'_C は伝導帯、 N_l はその裾状態を表す。

裾状態を持った伝導帯端の矩形モデル図をFig.5.28に示す。 N'_C は放物型伝導帯端を矩形近似したもので、

$$N'_C(E) = N'_C, (E \geq E'_C) \quad [\text{cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}], \quad (5.16)$$

と表す。 E'_c は端のエネルギーである。 N'_c の大きさは後で決める。 N_ℓ は深い裾状態を矩形近似したもので、

$$N_\ell(E) = N_\ell, (E_\ell \leq E < E'_c) \quad [\text{cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}], \quad (5.17)$$

と表す。 N_ℓ の大きさは調整パラメータとして計算過程で決定する。深い裾状態の“平均深さ” $\Delta E_\ell = E' - E_\ell$ は、Fig.5.26 に示した低温での δ の異常増大分 $\Delta\delta$ として概略見積ることができる、21 meV を得る。Fig.5.28 の N_D はドナー濃度であり、 E_D はドナー準位である。活性化エネルギーは $\Delta E_D = E'_c - E_D$ とする。 ΔE_D には式(3.9)を用い、 $N_D = 9.28 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ を代入すると $\Delta E_D = 71 \text{ meV}$ である。禁制帯中の深い準位としては5.7節で述べた4種の電子トラップ $t1 \sim t4$ と補償中心 cx を考慮に入れる。 $N_{t1} \sim N_{t4}$ 、 N_{cx} の値は Table5-1 に示してある。 $E_{t1} \sim E_{t4}$ はトラップのエネルギー準位で、5.7節で示した。 E_{cx} は cx 中心のエネルギー準位であり、この場合も十分に深いとして取り扱う。“乱れた領域”などに基づく擬連続的なギャップ状態はまとめて cx の中に含める。

矩形モデルにおける N'_c の大きさは以下のように決める。まず通常の有効状態密度近似法に基づいて、1001の $N_D = 9.28 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ に対する n_c の温度変化を計算する。次に、矩形モデルにおいて N'_c と N_D だけを考慮に入れ、 N'_c の値をパラメータにして $N'_c(E)$ 内に分布する電子濃度 n'_c の温度変化を計算する。その結果、300K で n_c と n'_c が等しくなるような N'_c の値を決定すると、 $N'_c = 1.53 \times 10^{21} \text{cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ であった。140K で n_c と n'_c が等しくなるような N'_c の値はこれより少し小さくなるが、どちらの場合でも後の計算結果には大差が生じない。

5.11.2 電子のエネルギー分布の計算

矩形モデルを用いると、伝導帯 N'_c と裾状態 N_ℓ における電子のエネルギー分布はそれぞれ次のように表せる。

$$n'_c(E) = N'_c(E) f(E) \quad [\text{cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}], \quad (5.18)$$

$$n_\ell(E) = N_\ell(E) f(E) \quad [\text{cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}], \quad (5.19)$$

ここで $f(E)$ はフェルミ関数である。 N'_c と N_ℓ のそれぞれにおける電子数の合計は

$$n'_c = \int_{E'_c}^{\infty} N'_c(E) f(E) dE \quad [\text{cm}^{-3}], \quad (5.20)$$

$$n_\ell = \int_{E_\ell}^{E'_c} N_\ell(E) f(E) dE \quad (\text{cm}^{-3}), \quad (5.21)$$

と表せる。ti (i=1~4) レベルを占有する電子濃度 n_{ti} は付録-Aの式 (5A-2) で表されている。よって電荷の中性条件は,

$$n'_c + n_\ell + \sum_{i=1}^4 n_{ti} + N_{CX} = N_D - n_D, \quad (5.22)$$

で表せる。以上の式を用いて、中性条件が成立つように E_F を調整パラメータにして数値計算すると n'_c , n_ℓ および E_F が求まる。この E_F の値を式 (5.18), (5.19) に用いると $n'_c(E)$, $n_\ell(E)$ が計算できる。

以上のような計算の結果得られた $1001\phi_4$ に対する n_ℓ/n'_c の温度変化を5組の N_ℓ の

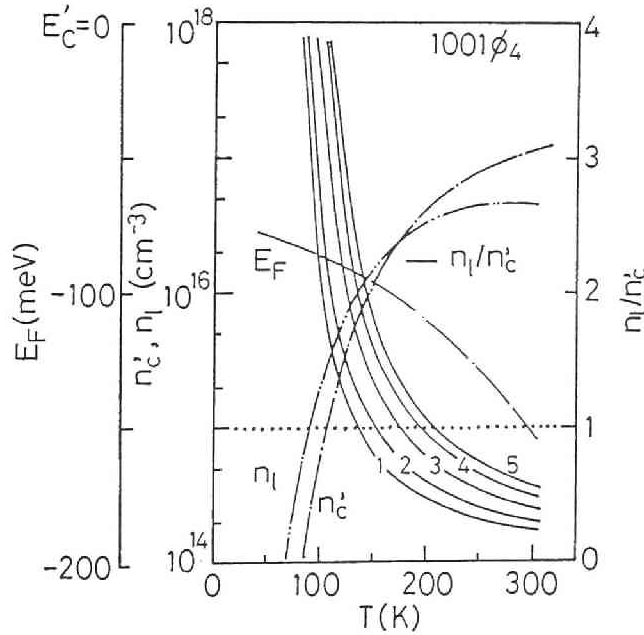


Fig. 5.29 矩形モデルで計算した $1001\phi_4$ の n_ℓ/n'_c の温度変化。
 $\Delta E_\ell = 21 \text{ meV}$ 。パラメータは N_ℓ/N'_c で 1) 0.20, 2) 0.25, 3) 0.33, 4) 0.40 および 5) 0.45。
 $N_\ell/N'_c = 0.33$ に対してのみ $n'_c(T)$, $n_\ell(T)$, $E_F(T)$ を示した。 $N'_c = 1.53 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ を用いた。

大きさに対してFig.5.29 に示す。5組の曲線の内、 $N_\ell/N'_c = 0.33$ のとき、 n_ℓ/n'_c は $T_c = 175\text{ K}$ で1を横切る。すなわち、この温度以下では裾状態の電子濃度 n_ℓ が支配的となり、Fig.5.26 に示した $T < 175\text{ K}$ で δ が異常に増大するという特徴を良く表す。よって矩形モデルを使うと、 $1001\phi_4$ では裾状態の“平均深さ” $\Delta E_\ell = 21\text{ meV}$ に対して平均状態密度 $N_\ell = 5.05 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ と評価できた。Fig.5.29 にはこの条件に対して計算した n'_c 、 n_ℓ および E_F の温度変化も示しておいた。

上のような ΔE_ℓ や N_ℓ の値を固定したときの $N'_c(E)$ および $N_\ell(E)$ 内での電子エネル

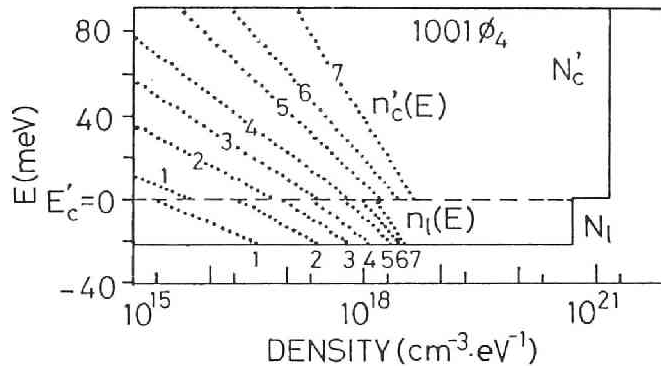


Fig. 5. 30 矩形モデルで計算した $1001\phi_4$ の $n'_c(E)$ および $n_\ell(E)$ 分布。 $E'_c=0$ より上が $n'_c(E)$ 、下が $n_\ell(E)$ を表す。状態密度分布 $N'_c(E)$ 、 $N_\ell(E)$ をも示し、パラメータは温度 T :1) 100K, 2) 120, 3) 140, 4) 175, 5) 210 および 6) 300。

ギー分布 $n'_c(E)$ および $n_\ell(E)$ をFig.5.30 に示す。縦軸は $E'_c = 0$ としてあり、 E'_c より上に $n'_c(E)$ 、下に $n_\ell(E)$ が分布している。曲線のパラメータは温度であり、 $T < T_c$ では n_ℓ が支配的であることが曲線群からわかる。

5. 11. 3 裾状態のドーブ試料との比較

モデル計算によって得た裾状態の平均密度 N_ℓ と平均深さ ΔE_ℓ を不純物ドーブ試料の場合と比較してみる。第3章で求めたドーブ試料の ΔE_ℓ をTable5-2に示す。ドーブ試料の裾状態の平均密度 \bar{N}_ℓ は $E = E_\ell$ における $N_\ell(E)$ の値として同表に示す。 $1001\phi_4$ については $\bar{N}_\ell = N_\ell$ である。なお同表の $1001\phi_4$ の括弧内の数値はP-Eモデルを適用して求めてみたもので、参考のために記載しておいた。これらの計算結果からわかるように、 $1001\phi_4$ の ΔE_ℓ は最も深く、各試料の ΔE_ℓ の大きさの関係はFig.5.26 の δ の異常増大の

Table 5-2 Evaluations of tail-states
for the doped and irradiated samples.

Sample No.	N_D $\times 10^{-17}$ (cm^{-3})	ϕ $\times 10^{-16}$ ($\text{el.}/\text{cm}^2$)	ΔE_Q (meV)	$\overline{N_Q}$ $\times 10^{-20}$ ($\text{cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$)
1004	8.70	0	10	2.87
1903	20.9	0	11	2.98
1801	58.9	0	12	3.19
1001 ϕ_4	9.28	6.1	21* (10)	5.05* (2.84)

* The STEP FUNCTION model is applied, and
the P-E model is applied for others.

大きさの関係と定性的によく一致している。 $\overline{N_Q}$ の大きさの関係も ΔE_Q のそれと一致しており、裾状態が深い程その平均密度も大きいことになる。1001 ϕ_4 にドーブ試料と同じP-Eモデルを適用すると、同表の括弧内の数値からわかるようにドーブ試料との間に矛盾を生じ、1001 ϕ_4 にはP-Eモデルが不適當であることがわかる。

5. 12 ま と め

本章は大別すると 3 部から構成されている。第 1 部では照射による吸収端付近のスペクトル変化と損傷濃度および伝導帯端と価電子帯端の変形と局在性 (5.3 ~ 5.6) , 第 2 部では $\alpha_1(300)$ バンドの照射変化, 電子除去率および伝導帯端の状態変化 (5.7 ~ 5.9) , 第 3 部では照射試料の $\alpha_1(T)$ バンドの温度変化と深い裾状態 (5.10 ~ 5.11) について記述した。以下に本章で得られた今までにない新しい結果および考え方をまとめる。

第 1 部: 10MeV の電子線照射によって“エッジ近傍の吸収”と“ギャップ以下の吸収”が増大した。“ギャップ以下の吸収”の連続的なスペクトルや速中性子線照射効果との類似性から, 電子線による単純欠陥の他に“乱れた領域”の導入が考えられる。“ギャップ以下の吸収”の増大と電子除去率を結合して“ギャップ以下の吸収”の吸収係数によって損傷濃度が評価できた。“ギャップ以下の吸収”とアモルファスGaP の吸収スペクトルの類似性

によって照射GaPの損傷状態を検討し、アモルファス分比 F_a を定義した。

吸収端パラメータの内、照射によって(F_a の増加につれて)光学ギャップ E_{g10} と B 値は減少し、指数型パラメータ E_e は増大した。これらの変化は不純物ドーブ効果に比べて大きい。よって損傷導入のためにポテンシャルゆらぎが増強され、放物型バンド端が禁制帯中へ移動し、深い裾状態がより深く広がることが考えられる。ポテンシャルゆらぎの増強の原因を種々議論した。光学ギャップの縮みは損傷濃度の $2/3$ 乗に従って増大した。光伝導ギャップの縮みは光学ギャップの縮みの $1/3$ 程度であるので、禁制帯中に浸み出した放物型バンド状態の内、 $2/3$ は局在していると考えられる。

第2部：照射試料の $\alpha_1(300)$ バンドを $\alpha_D(300)$ 成分の補正を行うことによって得た。その補正係数 F_D や R_D は深い準位を考慮した電子統計によって求め、補償中心 c_x の考え方を導入した。 $\alpha_1(300)$ バンドの照射変化とこの電子統計によってキャリア除去率(7.87 cm^{-1})と電子除去率(11.4 cm^{-1})を求め、キャリア補償損傷濃度 N_{cd} や全電子補償損傷濃度 N_{ed} を定量化した。 $\alpha_1(300)$ バンドの各種パラメータ(α_{1p} , S_1 , δ , m_2^*/m_1^*)の ϕ あるいは N_{ed} 依存性を明らかにした。

照射(N_{ed} の増加)によって $\delta(300)$ および $m_2^*/m_1^*(300)$ が増大した。 $\delta(300)$ の増大は X_1 バンドが禁制帯中へ移動したためと考えられ、その原因はポテンシャルゆらぎの増強である。この場合の δ の増大は不純物ドーブによるよりもかなり大きい。 $m_2^*/m_1^*(300)$ の増大は主に $m_1^*(300)$ の減少に帰着できる。 $m_1^*(300)$ の減少の原因は伝導帯端の電子が、浸み出した状態つまりポテンシャルゆらぎの深い部分に存在するためであろうと考えられる。

第3部：照射試料の $\alpha_1(T)$ バンドの温度変化を明らかにし、各種パラメータの温度変化をドーブ試料のそれと比較した。照射試料の δ は $T < 175\text{ K}$ のような低温で異常増大を示す。これは強いポテンシャルゆらぎのために形成された深い裾状態に伝導帯電子が偏在する効果を反映している。不純物ドーブ試料に比べると、放物型伝導帯端の移動と考えられる 300 K での $\delta(300)$ の増大に比べてこの低温での異常増大は極端に大きい。したがって損傷による強いポテンシャルゆらぎは放物型バンドを移動する効果よりも深い裾状態を形成する効果に甚大な影響を及ぼすことがわかった。 m_2^*/m_1^* は温度の低下に対して減少率が非

常に大きい。しかし $T < 175\text{K}$ ではこの減少率が鈍り、電子が深い裾状態に偏在する効果が顕著に現れる。

矩形モデルで電子のエネルギー分布を計算した。深い裾状態の平均深さ ΔE_ℓ を 21 m eV 、裾状態の平均密度 \overline{N}_ℓ を伝導帯の平均密度の 33% とすると、裾状態の電子濃度が $T_c = 175\text{ K}$ 以下で支配的となり、 δ の低温での異常増大を半定量的に説明することができた。モデル計算の結果、照射試料の ΔE_ℓ はドーピング試料よりも大きく、 ΔE_ℓ が大きい程 \overline{N}_ℓ も大きいという関係を得た。

本章で得られた照射による“ギャップ以下の吸収”の増大およびその損傷濃度との関係は第7章で取り扱う光学手法による損傷分布の研究と電子ビームによる素子分離技術の開発のための基礎となる。この意味で本章の成果は応用上重要な位置づけができる。結晶固体への欠陥あるいは非周期性の導入に基づく物性の研究は非晶質の研究と共に最近特に重要性を増している。本章で行った損傷濃度あるいはアモルファス分比の増大に伴うバンド端移動や深い裾状態の定量的な解析はこれまで未開拓の分野であり、その結果は基礎研究の面でも重要な位置づけができる。

GaP の“ $X_1 - X_3$ 吸収バンド”を用いて照射によるキャリア除去率を求め、さらに DLTS 法で得た深い準位と統計計算を合せて全電子除去率と全電子補償損傷の導入率を求める方法を確立したことは重要である。また α_1 バンドの減少と“ギャップ以下の吸収”の増大とを結び付け、“ギャップ以下の吸収”の増分で損傷濃度を見積る方法を初めて提案した。照射損傷の導入に伴う光学ギャップの縮みと光伝導ギャップの縮みから、浸み出した状態の局在性を評価した点も新しい成果である。中性子線照射効果との比較などにより、 10 MeV の電子線照射によって“乱れた領域”が導入される可能性が強調できたことは放射線物性の面で重要である。

不純物ドーピング半導体では、電子間や電子-ドナー間相互作用の効果およびスクリーニング効果に基づく放物型バンドの“平行移動”が優勢でクーロン相互作用に基づくポテンシャルゆらぎと裾状態の形成は劣勢な効果だと従来考えられていた。本研究では、ドーピングした GaP に補償損傷を導入すると内部電界や“乱れた領域”に基づくポテンシャルゆらぎと裾状態の拡がりが非常に重大であることを示した。このことは逆に、上記の不純物半導体に対する従来の考え方を支持することにもつながる。また放物型バンド端の移動という

面でも強いポテンシャルゆらぎが上記の2つの効果を凌ぐということを初めて明らかにした。このような実験と考察は従来なされたことがなく、独創的な結論を得た。裾状態の形成につれて伝導帯端の平均的な有効質量は小さくなる。さらに温度の低下によって電子が裾状態に深く偏在していくとき、平均的な有効質量が相対的に小さくなることを初めて示唆した。

付 録

A. 深い準位を考慮した $R_D(300)$ の計算

深い準位を考慮したフェルミ統計によって照射GaPに対する $R_D(300)$ を計算すると共に、 $n_c(300)$ や N_{cx} の値をも決定する。5.7節で述べた4種の電子トラップをすべてアクセプター型とし、それら以外の全補償中心cxもアクセプター型とする。深い準位を考慮した中性条件式は次のように表せる。

$$n_c + \sum_{i=1}^4 n_{ti} + N_{cx} = N_D - n_D . \quad (5A-1)$$

ここではcxのエネルギー準位は充分深いとしている。価電子帯の正孔は無視できる。 n_{ti} はトラップに捕獲されている電子濃度で

$$n_{ti} = \frac{N_{ti}}{1 + g_{ti} \exp\left(\frac{E_{ti} - E_F}{kT}\right)} , \quad (5A-2)$$

によって表される。ここで E_{ti} は ti レベルのエネルギー準位、 g_{ti} はそのスピン縮退係数で、ここでは2としておく。なおこの計算では照射によるドナー濃度 N_D の減少やバンド端の変形を無視する。よって n_c や n_D は伝導帯の有効状態密度およびドナーの初期濃度にフェルミ関数を掛けて計算した。

計算機を用い、中性条件式(5A-1)を満たすように各照射試料の電子分布が計算できる。しかし、式(5A-1)における N_{cx} の値がまだ定まっていない。そこで N_{cx} を計算結果が自己無撞着に収束するような調整パラメータとして用いることにする。そのような過程をFig.5A-1のフローチャートに従って以下に説明する。今照射試料の1001 ϕ_4 を例にとって考えてみる。Fig.5.15に示したような $\alpha_t(300)$ バンドから $\alpha_i(300)$ バンドを得る

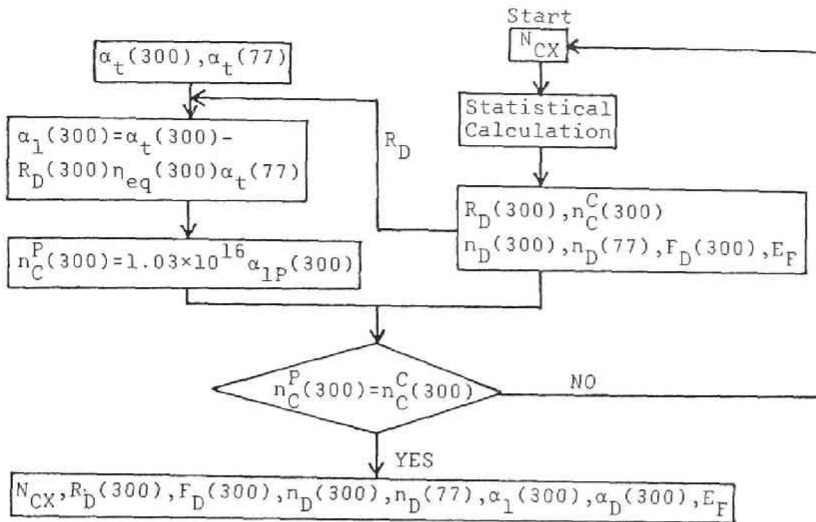


Fig. 5A-1 $\alpha_1(300)$ バンドと $\alpha_D(300)$ バンドを分離補正するための計算過程を表すフローチャート。

ために式 (3.3) に従って $\alpha_D(300)$ 成分すなわち $F_D(300) \alpha_t(77)$ を引き去らねばならない。この内、 $F_D(300)$ は式 (5.8) で表されるので、これを式 (3.3) に代入すると、

$$\alpha_1(300) = \alpha_t(300) - R_D(300) \eta_{eq}(300) \alpha_t(77), \quad (5A-3)$$

となる。 $\eta_{eq}(300)$ は 0.131 であり、 $\alpha_t(77)$ バンドは実測してある (Fig.5.24)。 $R_D(300)$ は式 (2.15) より

$$R_D(300) = n_D(300) / n_D(77),$$

と定義される。よってパラメータ N_{CX} に調整の数値を与えて電子分布を計算すると $n_D(300)$ および $n_D(77)$ が決まり、式 (5A-3) によって Fig.5.15 に示したような調整の $\alpha_1(300)$ バンドが決まる。

ここで 1 つの仮定を設けねばならない。それは 300K における $X_1 \rightarrow X_3$ 遷移の吸収断面積のピーク値 $\sigma_{1P}(300)$ が照射によって変化しないということである。広い範囲のドナー濃度の変化に伴う n_c の変化に対して、 $\sigma_{1P}(300)$ が一定であることを 3.4 節で示したので、ここで扱っている照射量の低い範囲において上の仮定がそれほど無理があるとは思えない。この仮定に従うと、調整の $\alpha_1(300)$ バンドのピーク値 $\alpha_{1P}(300)$ から式 (3.5) によってキャリア濃度 $n_c(300)$ を求めることができる。ここでは区別のためにそれを $n_c^P(300)$ と

する。一方、上述の電子分布計算によってもキャリア濃度が同時に決められ、それを区別のためにここでは $n_c^e(300)$ とする。 $n_c^p(300)$ は当然 $n_c^e(300)$ に等しくならなければならないので、その条件を満足すべく唯一の N_{cx} の値が決まる。 Table 5-1 にはこのようにして決めた各照射試料に対する N_{cx} の値を記載した。なお Fig.5.16 に示した $\alpha_1(300)$ バンドはこのような N_{cx} の値に対して最終結果として得られたものである。また、Table 5-1 に記載した $R_D(300)$ の値もこのようにして計算したものである。同表に示した $n_c(300)$ の値も同様である。

以上のような計算結果によってわかることだが、 N_{cx} は非常に柔軟性を持ったパラメータである。照射試料の $t_1 \sim t_4$ のような電子トラップの評価に多少の誤差があったとしても、結局 N_{cx} がうまく調整して大幅な誤差を生じさせないように働くことが確認できた。

B. 乱れた系における有効質量の考え方

照射効果の場合には平均的な m_1^* が小さくなる。その時

$$\mu_c = e\tau / m_1^* \quad (5A-4)$$

に基づいてバンド端での移動度 μ_c が大きくなることはありえない。否定できる1つの原因は寿命 τ が禁制帯中に導入された準位のために極端に小さくなることである。しかしそれだけが理由ではなく、不均一媒質中での移動度と有効質量の関係に対しては式 (5A-4) に代る基本的に別の型を考えねばならない。

Economou⁴⁶⁾ の提唱するパーコレーション理論を参考にすると、非晶質半導体のように不均一なポテンシャルゆらぎのある系における状態密度分布は次のように表せる。

$$\rho(E) = 2 \frac{(2m^*)^{3/2}}{4\pi^2 \hbar^3} \frac{V_0^{1/2}}{\langle N \rangle^{1/4}} F_{ds}(E) . \quad (5A-5)$$

ここで V_0 は光学ポテンシャルと呼ばれ、局所的な光学ポテンシャルは平均値 V_0 のまわりにゆらいている。 $\langle N \rangle$ は長さ L の立方体の中に含まれる散乱体の数の平均を表す。 F_{ds} はエネルギー E に対する分布関数であり、 m^* は有効質量である。このような系のパーコレーション確率 $P_c(E)$ はエネルギーの関数であり、 $E > E_{pc}$ では有限、 $E \leq E_{pc}$ では $P_c = 0$ である。よって伝導に寄与できる状態は

$$\rho_c(E) = P_c(E) \rho(E) \quad , \quad (5A-6)$$

のように表され、分布 $\rho(E)$ の内、 $E > E_{pc}$ だけが有効である。この時、移動度は

$$\mu_{pc}(E) = \frac{2}{3} \frac{e}{m^*} \tau(E) P_c(E) \quad , \quad (5A-7)$$

のように表され、 $P_c(E)$ が掛っているためにやはり $E > E_{pc}$ で有限で $E \leq E_{pc}$ では $\mu_{pc} = 0$ である。つまり E_{pc} は移動度端に相当する。 m^* が式 (5A-5) と式 (5A-7) に共通して現れるのは、結晶軸方位に基づく異方性を考えてないので、状態密度有効質量も伝導度有効質量も区別する必要がないからである。

さて今、不規則性の増大によって式 (5A-5) における m^* が小さくなったとする。このとき、式 (5A-7) から、必ずしも μ_{pc} が大きくなるとは言えないことがわかる。なぜなら $\tau(E)$ の他に $P_c(E)$ も変化するからである。勿論 E_{pc} も移動するはずである。このように不規則系では有効質量が式 (5A-4) で表されるように直接移動度と結び付くとは言えない。^{47,48)} このことは m^* が空間的なゆらぎをもつ系における“平均”として定義されたことに由来するものである。

C. $X_1 \rightarrow X_3$ 遷移における k -保存則の緩みと有効質量変化

通常の結晶の放物型バンド間の直接遷移に対して Kahn⁴⁹⁾ によって与えられた式 (2.7) が本研究におけるような高濃度の欠陥、さらには“乱れた領域”までをも含んだ照射試料に適用できるかどうかを検討する。

Tauc ら^{44,45)} は局在したバンド端を有するアモルファス Ge の価電子端間—結晶 Ge における重い正孔バンド V_1 および軽い正孔バンド V_2 とスピン軌道分離したバンド V_3 間に対応する—遷移に基づく吸収バンドに Kahn⁴⁹⁾ によって与えられた式 (2.7) と同様の理論式を適用した。ただしこのとき、3つのバンドに対応する有効質量 m_{1a} , m_{2a} , m_{3a} は“平均化”されたものである。もしアモルファス Ge において直接遷移(完全な k -保存則)が保たれているとすれば、理論曲線のフィッティングによって得た有効質量 m_{1f} , m_{2f} の結晶 Ge の有効質量 m_{1c} , m_{2c} との違いは結晶→非晶質への移行に伴う電子状態の変化を反映したものであり、 m_{1f} や m_{2f} が m_{1a} や m_{2a} に等しいと解釈できる。もしアモルファス Ge において k -保存則が緩められているとすれば、 m_{1f} や m_{2f} は真の

m_{1a} や m_{2a} に等しくなく、 k -保存則の緩みによって生じる効果をも含んだ量と解釈しなければならない。この時、バンド間 $i \rightarrow f$ の遷移に対して、 $k_f = k_i(1 + \Delta)$ とし、 Δ は $(-\Delta_0, \Delta_0)$ の幅であり、 $\Delta_0 \ll 1$ であるとする。理論式 (2.7) を導く基本に戻ってこのような関係を適用すると、解析の結果、

$$m_{1f} = m_{1a} (1 + 2\Delta_0), \quad (5A-8)$$

$$m_{2f} = m_{2a} (1 - 2\Delta_0), \quad (5A-9)$$

のような置き換えをすれば結局理論式 (2.7) と同型の式を得ることがわかる。この場合 m_{1f} や m_{2f} が理論式に現れた“有効質量”であり、かつフィッティングによって得られるものである。したがってこの場合、得られた m_{1f} や m_{2f} は真の質量 m_{1a} や m_{2a} と k -保存則の緩みの程度 $2\Delta_0$ を合せたものと考えればよい。今、観測された有効質量 m_{1f} や m_{2f} の変化が全て k -保存則の緩みの効果のみによって生じているとすると、式 (5A-8) や (5A-9) の m_{1a} や m_{2a} の替りに結晶 Ge の m_{1c} や m_{2c} を代入すればよく、この時得られる $2\Delta_0$ の大きさは 10^{-1} 程度である。勿論 m_{1c} や m_{2c} が m_{1a} や m_{2a} に変化することは自然であるので、実際には $2\Delta_0$ はもっと小さいと評価できる。

以上のような議論を照射 GaP について考えて見る。 $X_1 \rightarrow X_3$ 遷移吸収が“乱れた領域”の内部で生じているなら $2\Delta_0$ はやはり 10^{-1} 程度と見積られるかも知れないが、決してそのようなことは起り得ない。 $X_1 \rightarrow X_3$ 遷移吸収は“乱れた領域”以外のキャリアが存在する領域で生じていると考えることは自然であり、そこでは単純な欠陥が存在し、結晶性の乱れは随分小さく、周りの“乱れた領域”からの場の影響を受ける程度であろう。全体を平均したアモルファス分比 (5.4 節) で評価すると、照射 GaP の F_a はせいぜい 10^{-4} 程度であり、仮にそれを $X_1 \rightarrow X_3$ 吸収領域の結晶性の乱れの程度だとすれば、 $2\Delta_0$ の見積りは高々 10^{-5} 程度であろう。式 (5A-8) でこの大きさを無視すれば、観測にかかった有効質量 m_{1f} は真の有効質量 m_{1a} で、たとえば、照射 GaP では状態変化に基づく真の有効質量に等しいとみなせる。フィッティングの結果として得られた m_1^* は勿論“平均値”であり、 X_1 バンドはそのまわりでゆらいでいると考えなければならない。

なお、 T_{auc} ら^{44,45)} はアモルファス Ge の価電子帯内の深くに存在する V_3 バンドの m_{3a} が結晶 Ge の有効質量と変わらないという近似をしているが、これは本研究で X_3 バンドおよび m_2^* が照射によって変化しないとする近似と良く似ている。

第5章の参考文献

1. T.Pankey, Jr. and J.E.Davey : J.Appl. Phys. **41** (1970) 679.
2. J.E.Davey, T.Pankey, P.R.Malmberg and W.H.Lucke : Appl. Phys. Lett. **17** (1970) 323.
3. S.M.Spitzer and J.C.North : J.Appl. Phys. **44** (1973) 214.
4. S.H.Wemple, J.C.North and J.M.Dishman : J.Appl. Phys. **45** (1974) 1578.
5. E.Yu.Brailovsky, N.E.Grigoryan, N.D.Marchouk, N.H.Pambuhchyan and V.P.Tartachnick : *Proc. Int. Conf. Defects and Radiation Effects in Semiconductors, Nice, 1978* (Inst. Phys. Conf. Ser. **46**, 1979) p.369.
6. 福田久衛 : 大放研だより **12-6** (1971) 8.
7. W.Bertozzi, F.R.Paolini and C.P.Sargent : Phys. Rev. **110** (1958) 790.
8. 遠藤民生, 中西善重, 和田隆夫 : 真空 **24** (1981) 445.
9. W.G.Spitzer, M.Gershenzon, C.J.Frosh and D.F.Gibbs : J.Phys. Chem. Solids **11** (1959) 339.
10. J.C.Knights and R.A.Lujan : J.Appl. Phys. **49** (1978) 1291.
11. J.Stuke and G.Zimmerer : Phys. Status. Solidi (**b**) **49** (1972) 513.
12. L.A.Aukerman, P.W.Davis, R.D.Graft and T.S.Shilliday : J.Appl. Phys. **34** (1963) 3590.
13. R.Coats and E.W.J.Mitchell : *Proc. Int. Conf. Radiation Damage and Defects in Semiconductors, Reading, 1972* (Inst. Phys. Conf. Ser. **16**, 1973) p.96.
14. V.A.Evseev, R.F.Konopleva and A.A.Yuferev : *Proc. Int. Conf. Radiation Effects in Semiconductors, Dubrovnik, 1976* (Inst. Phys. Conf. Ser. **31**, 1977) p.319.
15. E.Yu.Brailovsky, V.N.Brodnyi and A.A.Groza : *Proc. Int. Conf. Radiation Damage and Defects in Semiconductors, Reading, 1972* (Inst. Phys. Conf. Ser. **16**, 1973) p.121.
16. B.Massarani and A.Blelot : *Proc. Int. Conf. Radiation Damage and Defects in Semiconductors, Reading, 1972* (Inst. Phys. Conf. Ser. **16**, 1973) p.269.
17. T.Endo, K.Sawa, Y.Nakanishi, E.Uchida, Y.Okino and T.Wada : *Proc. Int. Conf. Defects in Semiconductors, Coronado, 1984* (Metallurgical Society,

- New York, 1985) p.1113.
18. T.Endo, Y.Nakanishi and T.Wada : Jpn. J.Appl. Phys. **21** (1982) 1619.
 19. H.Fritzsche : *Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors*, ed. P.G. Le Comber and J.Mort (Academic, London, 1973) p.55.
 20. V.S.Vavilov, S.I.Vintovkin, A.S.Lyutovich, A.F.Plotnikov and A.A. Sokolova : Sov. Phys.–Solid State **7** (1965) 399.
 21. V.S.Vavilov : *Radiation Damage in Semiconductors* (Dunod Cie., Paris, 1965) p.115.
 22. A.H.Kalma and J.C.Corelli : Phys. Rev. **173** (1968) 734.
 23. C.E.Barnes : *Radiation Effects in Semiconductors* (Albany, 1970) p.203.
 24. J.A.Brinkman : J.Appl. Phys. **25** (1953) 961.
 25. P.A.Wolff : Phys. Rev. **126** (1962) 405.
 26. M.B.Panish and H.C.Casey, Jr. : J.Phys. Chem. Solids **28** (1967) 1673.
 27. F.Stern : Phys. Rev. **148** (1966) 186.
 28. B.I.Shklovskii and A.L.Efros : *Electronic Properties of Doped Semiconductors* (Springer, Tokyo, 1984) .
 29. F.Stern : Phys. Rev. **B3** (1971) 3559.
 30. I.D.Voronova : Proc. Lebedev Physics Institute **89** (1976) 1.
 31. I.Y.Yanchev, Z.G.Koinov and A.M.Petkova : Phil. Mag. **44** (1981) 307.
 32. D.Redfield : Adv. Phys. **24** (1975) 463.
 33. A.R.Gadzhiev, S.M.Ryvkin and I.S.Shlimak : Zh. Eksp. Teor. Fiz. Pis. Red. **15** (1972) 605.
 34. R.F.Konopleva and A.A.Yuferev : Phys. Stat. Sol. (**a**) **21** (1974) 49.
 35. D.K.Wilson : IEEE Trans. Nucl. Sci. **15** (1968) 77.
 36. E.W.J.Mitchell and C.Norris : *Proc. Int. Conf. Physics of Semiconductors, Kyoto, 1966*, J. Phys. Soc. Jpn. **21** (1966) Suppl.p.292.
 37. T.S.Moss : Proc. Phys. Soc. **B76** (1954) 775.
 38. G.A.N.Connell and W.Paul : J.Non-Cryst. Solids **8** (1972) 215.
 39. N.F.Mott : Adv. Phys. **16** (1967) 49.

40. P.W.Anderson : Phys. Rev. **109** (1958) 1492.
41. B.R.Gossick : J.Appl. Phys. **30** (1959) 1214.
42. A.P.Dolgolenko and I.I.Fishchuk : *Proc. Int. Conf. Defects and Radiation Effects in Semiconductors, Nice, 1978* (Inst. Phys. Conf. Ser. **46**, 1979) p.287.
43. A.Kasami : J. Phys. Soc. Jpn. **24** (1968) 551.
44. J.Tauc, R.Grigorovici and A.Vancu : *Proc. Int. Conf. Physics of Semiconductors, Kyoto, 1966* ,J. Phys. Soc. Jpn. **21** Suppl. (1966) 123.
45. J.Tauc : *Optical Properties of Solids*, ed. S.Nudelman and S.S.Mitra (Plenum, New York, 1969) p.123.
46. E.N.Economou : *Amorphous and Liquid Semiconductors*, ed. J. Tauc (Plenum, New York, 1974) p.101.
47. V.L.Bonch-Bruevich : *Proc. Int. Conf. Physics of Semiconductors, Exeter, 1962*, p.216.
48. N.F.Mott : Phil. Mag. **19** (1969) 835.
49. A.H.Kahn : Phys. Rev. **97** (1955) 1647.

第6章 照射されたGaPのアニール効果

6.1 序 論

電子線照射によって導入された損傷は非熱平衡状態にある。このような準安定状態にある原子に移動に必要な熱エネルギーを与えればそれは熱平衡状態に戻ろうとし、損傷が回復をする。この回復の過程を調べることにより、導入損傷の状態を考察することができる。また電子ビーム損傷を素子分離に応用するためには、導入損傷の熱的な振舞と安定性を調べることが必須である。

照射されたSiではその回復特性が詳細に研究され、応用上価値の高い成果が得られている。GaPではまだまだ報告例が少なく、DLTSで調べた深い準位の回復や吸収スペクトルの詳しい回復は現在まで報告されていない。Aukermanら¹⁾はGaAsに1MeVの電子線と速中性子線を照射したときの抵抗の回復曲線を調べ、電子線の場合には220℃あたりに1つの回復ステージしか現れないのに対して、中性子線の場合には220℃の他に450℃あたりに第2回復ステージが現れることを見い出した。この低温側のステージが単純な欠陥、第2ステージが“乱れた領域”の回復に相当すると彼らは提案した。Brailovskyら²⁾は14MeVの電子線を照射したGaPでキャリア濃度と移動度の回復曲線を調べ、140℃と250℃の他に400℃の大きな回復ステージを見い出し、やはりこれを“乱れた領域”の回復と考えている。

本章では第4および5章で記述した照射GaPの電気的・光学的性質のアニール効果を調べ、上のような報告との比較をも行う。まず初めに照射GaPの抵抗の回復、次にDLTSによる深い準位の回復について述べる。次に“ギャップ以下の吸収”と吸収端の回復特性によって損傷と変形バンド(価電子帯・伝導帯)端の回復を調べる。最後に $X_1 \rightarrow X_3$ 遷移に基づく $\alpha_1(300)$ バンドなどのアニール変化によってキャリアや伝導帯端の状態の回復を明らかにする。

6.2 アニール実験

電気的測定用及び光学測定用の全ての試料のアニールは大気圧の水素気体中で行った。試料を内径15mmの両端の開いた石英管に納め、それを電気炉内に固定した内径50mm

の石英管の中央に挿入する。この石英管中に水素を流して空気を十分に置換した後、電気炉に電流を流し、所定の温度 T_a 、所定の時間 t_a で試料を熱処理した。熱処理後必要に応じて試料を十分に洗浄し、表面研磨を行った。 T_a は最高 650 °C まで昇温した。

アニール毎に電氣的・光学的測定を繰返した。その測定方法は前章までの各章で記述した通りである。

6.3 抵抗の回復

抵抗率 ρ のアニールによる非回復率を次のように定義する。

$$f_\rho = \frac{\rho(T_a) - \rho_0}{\rho_r - \rho_0} \quad (6.1)$$

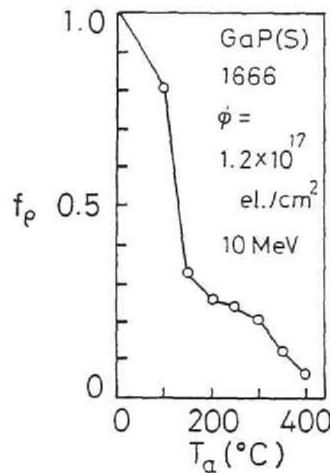


Fig. 6.1 照射 GaP 1666 の抵抗率の非回復率曲線。S ドープ， $n_{c0} = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ， $\rho_0 = 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

ここで ρ_0 と ρ_r は照射前後の抵抗率， $\rho(T_a)$ は照射後温度 T_a で 30 分間アニールした後の抵抗率である。Fig.6.1 に 10 MeV 電子線を $\phi = 1.2 \times 10^{17} \text{ el./cm}^2$ 照射した試料 1666 の非回復率曲線 $f_\rho - T_a$ を示す。この試料は、初期キャリア濃度 n_{c0} がほぼ全部捕獲除去されるだけの補償中心が導入されているので、抵抗率の回復はキャリアの伝導帯への回復と見なせる。図のアニール温度の範囲では回復のステージが 2 つ見られる。第 1 は $T_a \approx 150$ °C で 70 % 程度の回復率を示し、第 2 は 300 °C である。400 °C では非回復率が 7 % であり、もっと高い温度で回復する損傷に基づく抵抗成分が残存している。150 °C 付近

の第1ステージは電子を補償している単純欠陥の回復に対応するであろう。300℃付近の第2ステージは少し複雑な欠陥の回復に対応すると思われる。なお f_{ρ} の振舞は n_{co} と照射量にかなり依存して変化することも考えられる。

6.4 深い準位の回復 (DLTS 法)

10MeVの電子線照射したGaPショットキーダイオードによって得たDLTS 信号の典型的なアニール変化をFig.6.2 と6.3 に示す。Fig.6.2は高濃度Teドーブ試料1985SDで I_1 ,

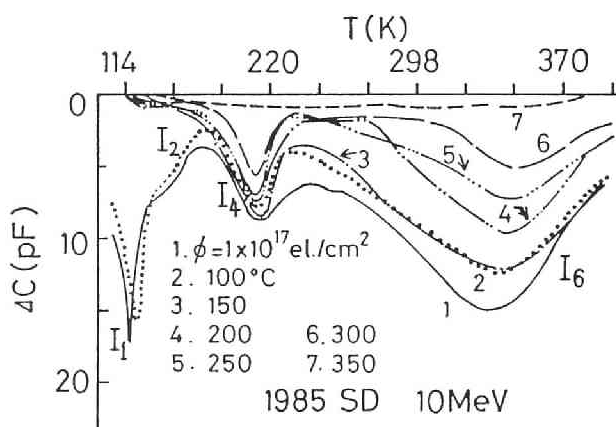


Fig. 6. 2 高濃度Teドーブ試料1985SDの照射後のDLTS信号のアニール変化。 $N_D = 1.98 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。

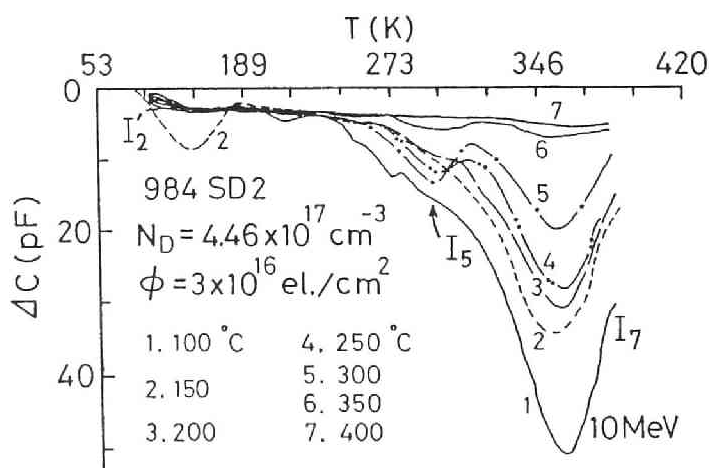


Fig. 6. 3 中濃度Teドーブ試料984SD2の照射後のDLTS信号のアニール変化。 $N_D = 4.46 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。

I_2, I_4 および I_6 のアニール変化が観察できる。Fig.6.3 は中濃度 Te ドープ試料 984 SD2 で、 I_5 と I_7 のアニール変化および $T_a = 150^\circ\text{C}$ でのアニールによって初めて現れた新しいピーク I'_2 のアニール変化が観察できる。 I'_2 の活性化エネルギー ΔE_t は Fig.4.9 に示したアレニウスプロットから 0.24eV で、捕獲断面積 σ_n は $3.6 \times 10^{-16}\text{cm}^2$ であることがわかった。これらの値は Table 4-2 に $I_1 \sim I_7$ と共に記載しておいた。ただし I'_2 ピークはその形状と広い幅から判断して単純な欠陥によって生じたものとは思えない。4.5 節で述べたようにエネルギー拡がりを持ったものか、複数種の欠陥によるピークが重なったものであろう。この点で I'_2 の ΔE_t および σ_n の値には若干の曖昧さが残っている。

初めにトラップ濃度のアニール変化から述べる。1985 SD の DLTS ピークから求めた

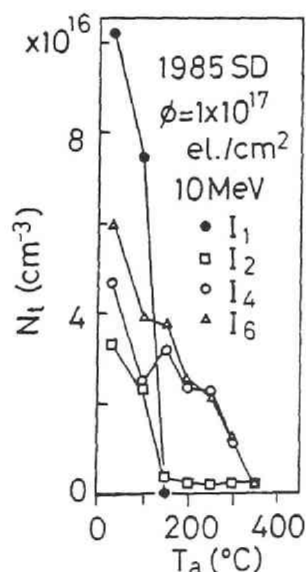


Fig. 6.4 試料1985SDの各種トラップ濃度のアニール変化。
左端のプロットはアニール前に対応する。

各トラップの濃度 N_t のアニール変化を Fig.6.4 に示す。 I_1 は $T_a = 150^\circ\text{C}$ で完全に消滅してしまい、 I_2 も 150°C まで大きく減少する。よってこのようなトラップの回復は f_ρ や後で示す“ギャップ以下の吸収”の 150°C での大きな回復の原因の1部になっている。 I_4 と I_6 は 100°C と 300°C 付近に回復ステージを表し、 350°C ではほとんど消滅する。これらの高温側のステージは f_ρ の 300°C 以上での回復の原因となっている。

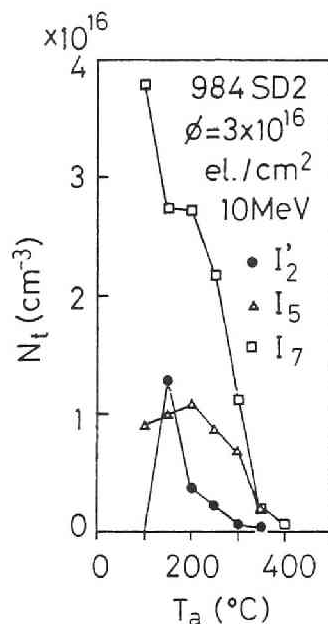


Fig. 6.5 試料984SD2の各種トラップ濃度のアニール変化。
 I_2' は $T_a = 150^\circ\text{C}$ で新しく現れたトラップ。

984 SD2 の各種トラップ濃度のアニール変化を Fig.6.5 に示す。 I_7 は 150°C でかなり回復し、 $250 \sim 350^\circ\text{C}$ で大きく回復する。 I_5 は 300°C まではほとんど回復せず、 300°C を越えると急激に回復する。 I_2' は 150°C で初めて現れるので、 150°C における I_7 の回復と関係がありそうである。つまり I_7 レベルの起源となっている欠陥が別の新しい欠陥 (I_2') に変換したと考えられる。 150°C における I_7 の減少濃度と新しく現れた I_2' の濃度とはほぼ等しいこともこの考え方を支持する。総合的には 300°C 以上での回復率が大きく、これらの回復も f_ρ の回復の第2ステージの原因になっている。

次にピークの拡がりについて述べる。Fig.4.7 d に DLTS 信号を示した 1485 SD の I_6 の N_t および ΔE_t のアニール変化も調べた。アニール温度の上昇につれて N_t は 300°C まで単調に減少し、DLTSのピーク位置がかなり高温側へ移った。それに伴って ΔE_t も少し高エネルギーに移行した。このことは I_6 ピークの起源である複雑な欠陥の状態が変化するのか、あるいは複数種の重なっていたピークの大きさが温度上昇に対して非一様に回復することを示唆している。Fig.6.2 に示した 1985 SD の照射後の I_4 ピークの半値幅 W_{exp} のアニール変化を Fig.6.6 に示す。 T_a の上昇と共に W_{exp} がかなり減少するので、損傷濃度の低下に伴って、この欠陥の周囲の乱れた配位場が回復し、エネルギー準位の拡がりが徐々に狭くなっていくものと考えられる。この試料の I_6 ピークについても同様であった。

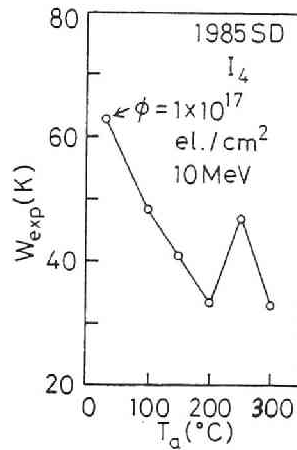


Fig.6.6 試料1985SDの照射後のI₄ピークのW_{exp}のアニール変化。

3.5 “ギャップ以下の吸収”変化と損傷の回復

6.5.1 損傷の非回復率

この節では“ギャップ以下の吸収”のアニール変化と損傷濃度の回復について記述する。

Fig.6.7 は10 MeV電子線の照射前後とT_a = 500℃でアニールした後のGaPの広いhν

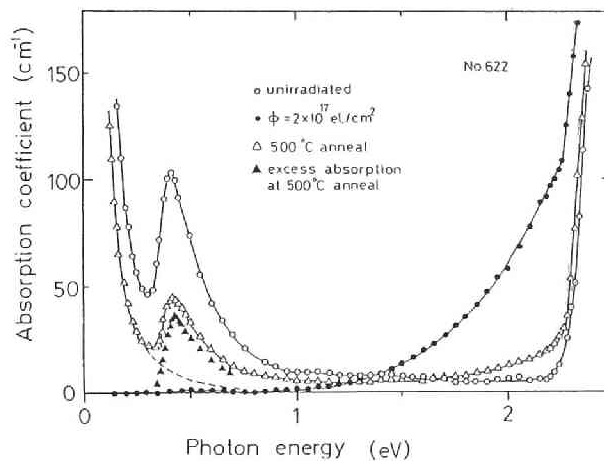


Fig. 6. 7 GaP622 の10 MeV 電子線照射前後および500℃アニール後の300Kでの吸収スペクトル。破線は自由キャリア吸収領域から $\alpha \propto \lambda^{2.0}$ に従って外挿したもので、0.4eVあたりの塗りつぶした三角プロットは500℃アニールにおける“付加的吸収バンド”からこの外挿吸収を引き去った $\alpha_t(300)$ バンドを表す。 $N_D = 1.24 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; Te, $n_{c0} = 7.89 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。

の範囲にわたる吸収スペクトルの変化を表している。この場合、照射量が高いので、照射後の“付加的吸収バンド”も自由キャリア吸収も一旦消失してしまっている。ところがアニール後は損傷の回復に伴って“付加的吸収バンド”および自由キャリア吸収が再び現れ、“ギャップ以下の吸収”はそれとは対照的に減少する。“付加的吸収バンド”のアニール効果は6.6節で記述することにし、ここでは“ギャップ以下の吸収”の変化について述べる。

Fig.6.8 は照射試料622の“エッジ近傍の吸収”領域と“ギャップ以下の吸収”領域の α ($h\nu$) の詳しいアニール変化を表している。照射によって増大した“ギャップ以下の吸収”

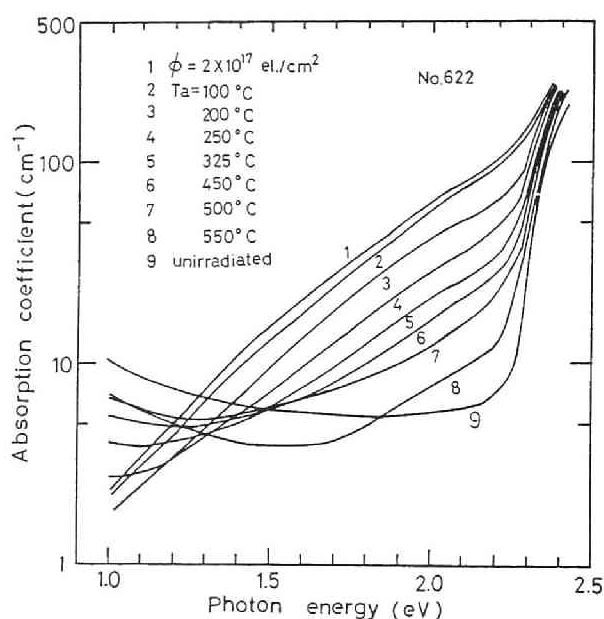


Fig. 6. 8 照射試料622の“エッジ近傍の吸収”領域と“ギャップ以下の吸収”領域の300Kでの $\alpha(h\nu)$ のアニール変化。パラメータは T_a 。

が T_a の上昇と共に減少していく様子がよくわかる。そこで“ギャップ以下の吸収”領域における吸収係数によって非回復率を次のように定義する。

$$f_b = \frac{\alpha_b(T_a) - \alpha_{b0}}{\alpha_{br} - \alpha_{b0}} \quad (6.2)$$

この式における α_{b0} と α_{br} は照射前後の吸収係数、 $\alpha_b(T_a)$ は照射後 T_a でアニールしたときの吸収係数である。よって f_b は照射直後の損傷濃度に対するアニール後まだ残留し

ている損傷の濃度分比に相当する。Fig.6.9 は照射試料622 の f_b の温度変化を表している。この図の f_b には $h\nu = 2.0$ および 2.2 eVでの α_b の値を用いた。Fig.6.9 の $f_b - T_a$ 曲線には2つの主な回復ステージが見られる。第1は $T_a = 150$ ℃で第2は400℃である。

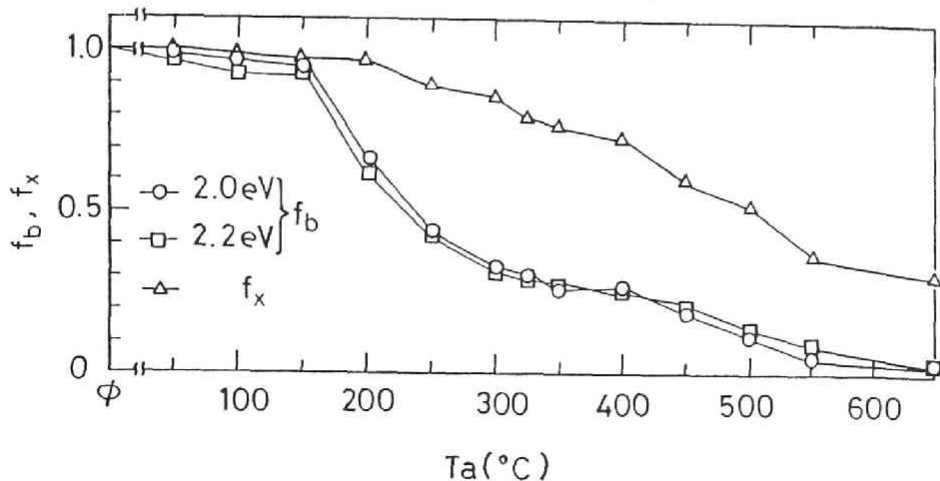


Fig. 6. 9 照射試料622 の非回復率 f_b および f_x 曲線。

Aukerman ら¹⁾やBrailovsky ら²⁾が提案するように、第1 ステージでは主に単純な欠陥の回復、ゆるやかな第2 ステージではかなり複雑な欠陥あるいは“乱れた領域”の回復が考えられる。³⁾ よってこの実験結果も10 MeV電子線照射したGaPの損傷クラスターモデルを支持するものである。

400℃での非回復率 f_b は約25%，650℃では2.4%まで減少する。Fig.6.4 と6.5に示したトラップ濃度が400℃までにはほぼ回復してしまう実験結果と f_b の大きな回復とはおおむね対応しているが完全には一致しない。その原因はDLTSで検出されない上記の複雑な損傷が導入されているからである。 f_p と f_b の数値が一致しないのは、 f_b が必ずしも f_p と結びつくキャリアの回復と完全には対応しないためであり、これについては6.6節で詳述する。

6.5.2 吸収端パラメータのアニール変化とバンド端の回復

照射試料622の吸収端近傍のスペクトルのアニール変化から3種の吸収端パラメータ E_{g10} 、 B および E_e を求めた。そのアニール変化を表すとFig.6.10のようである。上軸はアニール温度 T_a を示し、下軸はアモルファス分比 F_a で目盛った。これらのパラメータを F_a に対してプロットすると基本的にはFig.5.7に示した照射変化と同じ振舞を表し、

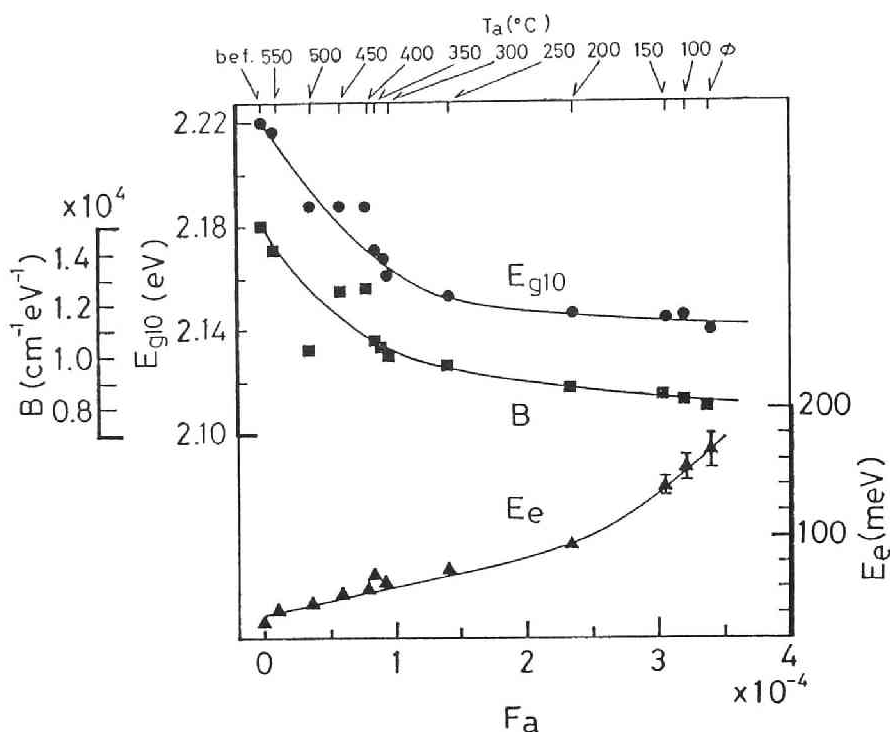


Fig. 6. 10 照射試料 622 の吸収端パラメータのアニール変化。

F_a の減少 (T_a の上昇) につれて E_{g10} と B は似た振舞で増大し, E_e は減少する。つまり照射によって変化したパラメータがアニールによって損傷濃度の減少と共に照射前の値に戻っていくわけである。

以上のようなパラメータの変化を変形したバンド端の状態で説明すると以下のような。照射によって減少した光学ギャップ E_{g10} はアニールによって増大し, ゆるくなった放物型バンド端の状態密度分布の立ち上がりは鋭くなり, 禁制帯中に深く拡がった指数型裾状態は浅くなる。このような変化の原因は, 照射によるそれらの変化に対して 5.5 節で与えた原因の逆を考えればよい。つまりポテンシャルゆらぎの平坦化である。

6.6 “ X_1 — X_3 吸収バンド”のアニール変化および伝導帯端の回復

6.6.1 キャリア濃度と深い準位の回復

照射試料 622 の 300 K における $\alpha_t(300)$ バンドのアニール変化を Fig. 6.11 に示す。 $\phi = 2 \times 10^{17} \text{ el./cm}^2$ で照射した後はキャリアが補償中心に捕えられるためにこの吸収バン

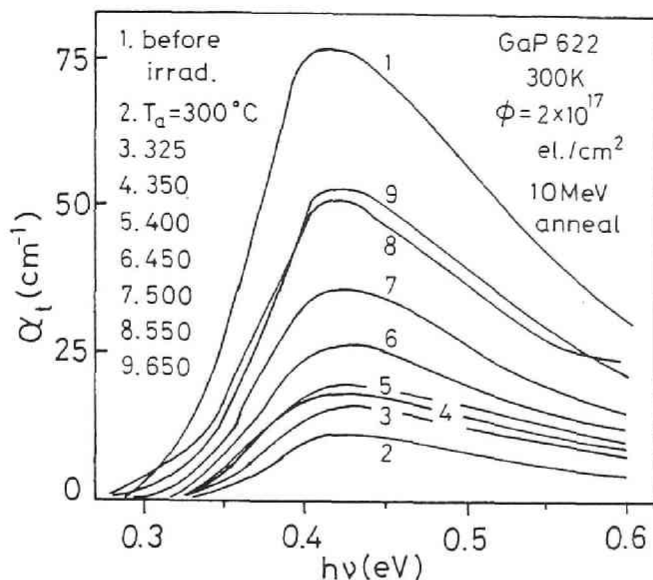


Fig. 6.11 照射試料622の $\alpha_t(300)$ バンドのアニール変化。
 $T_a = 200^\circ\text{C}$ 以上で $\alpha_t(300)$ バンドが再び現れたが、 300°C 以上だけ図示した。パラメータは T_a 。

ドは一旦消失してしまう。アニールによって中心が回復するにつれてキャリアが伝導帯に戻ってくると再び $\alpha_t(300)$ バンドが現れる。 $T_a = 200^\circ\text{C}$ からこの吸収バンドが現れ、 T_a の上昇と共にピーク値 $\alpha_{tp}(300)$ が大きくなり、照射前の大きさ $\alpha_{tp}^0(300)$ に近づく。このアニール変化を表すために α_{tp}^0 で規格化した比 $\alpha_{tp}/\alpha_{tp}^0$ をとり、その値を T_a に対してプロットした図がFig.6.12である。同図には $\alpha_t(300)$ バンドの積分強度比 S_t/S_t^0 もプロットした。ここで S_t^0 は照射前の値で、低エネルギー側の立ち上がりから $h\nu = 0.6\text{ eV}$

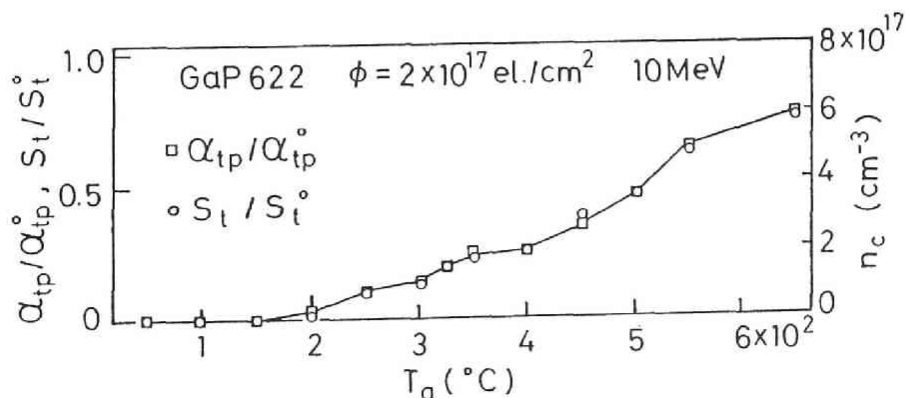


Fig.6.12 $\alpha_{tp}/\alpha_{tp}^0$ および S_t/S_t^0 のアニール変化。

までを積分した。図から $\alpha_{tp} / \alpha_{tp}^0$ と S_t / S_t^0 のアニール変化はほぼ等しいと言える。図の右軸には式 (3.4) を使って $\alpha_{tp}(300)$ から求めたキャリア濃度の値を目盛っておいた。よってこの図から、アニール試料の n_c の見積りには α_{tp} と S_t のどちらを使っても大差がないことがわかる。

アニール試料の $\alpha_i(300)$ バンドを求めるための $\alpha_D(300)$ 成分の補正においては $F_D(300)$ 値が必要である。ここでは 5.7 節の付録-A で述べた照射試料に対して行ったのと同じ方法を用いて $R_D(300)$ を計算し、式 (5A-3) に従ってこの補正を行う。なお $F_D(300) = R_D(300) \eta_{eq}(300)$ を使う。

$R_D(300)$ を計算するためには式 (5A-1), (5A-2) におけるトラップ濃度 N_{ti} と補償中心 cx の濃度 N_{cx} が必要である。電子トラップの種類は照射試料 1001 と同様に $t1 \sim t4$ トラップを仮定する。さらに簡単のためにアニール温度の変化に対してこれら 4 種のトラップは一様に回復するものとして扱う。各アニール温度での濃度 N_{ti} ($i = 1 \sim 4$) は以下のようにして求める。照射試料 1001 の結果からわかることであるが、 N_{ti} はキャリアの減少濃度 $\Delta n_c(300)$ (あるいはキャリア補償損傷濃度 N_{cd}) に比例する。その比例定数 ξ_{ti} は $N_{ti} / \Delta n_c(300)$ から求まり、 $\xi_{t1} = 9.00 \times 10^{-2}$, $\xi_{t2} = 8.73 \times 10^{-2}$, $\xi_{t3} = 4.64 \times 10^{-2}$ および $\xi_{t4} = 7.07 \times 10^{-2}$ である。一方、アニール試料 622 の $\Delta n_c(300)$ は Fig.6.12 に示した $\alpha_{tp}(300)$ から求めることができる。よって各アニール温度で $N_{ti} = \xi_{ti} \Delta n_c(300)$ として N_{ti} を求めることができる。

N_{ti} が決まると、 cx 中心を導入し、その濃度 N_{cx} を調整パラメータとして 5.7 節の付録-A で記述した電子統計に従って $R_D(300)$ が計算できる。この計算によって求めた $n_c(300)$ を使うと、 $N_{cd} = \Delta n_c(300)$ として N_{cd} が求まり、 $N_{ed} = \Delta n_c(300) + \Delta n_D(300)$ として N_{ed} が求まる。 N_{cd} と N_{ed} はアニール後残留しているキャリア補償損傷濃度および全電子補償損傷濃度である。Fig.6.13 には T_a に対する $N_{ts} (= \sum_{i=1}^4 N_{ti})$, N_{cx} , N_{cd} および N_{ed} のプロットを示した。 T_a の上昇につれてどの濃度も同じ仕方で回復し、400℃で回復のステップが現れることは Fig.6.12 に示した $n_c - T_a$ と同様である。

6.6.2 $\alpha_t(300)$ バンドと “ギャップ以下の吸収” による非回復率の比較

$\alpha_{tp}(300)$ によって非回復率 f_x を

$$f_x = \frac{\alpha_{tp}^0 - \alpha_{tp}(T_a)}{\alpha_{tp}^0} \quad . \quad (6.3a)$$

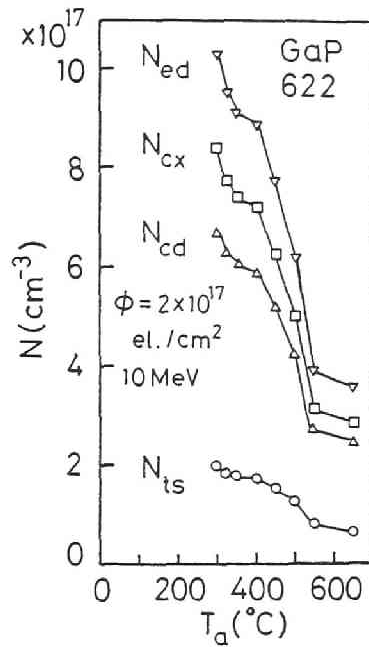


Fig.6.13 各種損傷濃度のアニール変化。

のように定義する。次節で述べる $\alpha_{1p}(300)$ を用いなかった理由は、 $T_a < 300^\circ\text{C}$ では $\alpha_t(300)$ バンドの大きさが非常に小さく、 $\alpha_D(300)$ 成分の補正が困難なことである。

Fig.6.12 に示した結果から得た $\alpha_{tp}(300)$ が $n_c(300)$ に比例することを使えば

$$f_x = \frac{n_{c0} - n_c(T_a)}{n_{c0}} \quad (6.3b)$$

とも表され、 f_x はキャリア濃度の非回復率とも考えられる。このようにして求めた $f_x - T_a$ 曲線を Fig.6.9 に f_b と共にプロットする。

f_b が $T_a \simeq 150^\circ\text{C}$ で大幅に回復 ($1 - f_b$ で表せる) するのに対して f_x にはその振舞が見られない。その理由は次のように考えられる。式 (5.4), (5.5) を使うと照射直後の試料 622 では $N_{cd}(\phi) = 1.66 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $N_{ed}(\phi) = 2.42 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ と見積られる。ところが $n_{c0} = 7.89 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, および $N_D = 1.24 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であるので、簡単に見積ると、照射直後は全電子 ($\sim N_D$) が補償され、さらに空席の補償損傷が $N_{ed}(\phi) - N_D = 1.18 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ だけ存在する。したがってアニールによって一様に損傷が回復するとすれば、電子がドナー準位や伝導帯に戻ってくるためには損傷は大略 $1.18 \times 10^{18} / 2.42 \times 10^{18}$ つまり 49% だ

け回復しなければならない。Fig.6.9 の f_b 曲線を見ると、49 %以上の回復は $T_a = 250$ °C から起こり始めることがわかり、 f_x 曲線あるいは Fig.6.12 の $n_c - T_a$ 曲線もちょうどその温度以上で回復し始め、キャリアが戻ってくることがわかる。このような理由で f_x 曲線には $T_a = 150$ °C の回復の第1ステージが現れないのである。したがってキャリア濃度でアニール変化を論じる場合には損傷全体の回復を見ていないという点で注意を要する。 f_b 曲線の回復の第2ステージ ($T_a = 400$ °C) は f_x 曲線にも現れ、特に $n_c - T_a$ 曲線では明瞭に観察できるので、“ギャップ以下の吸収”によって求めた全損傷の回復 (f_b) と α_t (300) バンドによって求めたキャリアの回復 (f_x , n_c) とは部分的には良く対応している。

$T_a = 300$ °C で f_b の非回復率は約 32% であるから、もし電子を捕えている損傷も捕えていない損傷も同じ割合で回復すると考えると、そのときの残留キャリア補償損傷の濃度は $N_{cd} = 0.32 N_{cd}(\phi) = 5.31 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ と見積られる。一方 f_x の非回復率は約 87% であるから、残留被補償キャリア濃度は $\Delta n_c = 0.87 n_{c0} = 6.86 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ と見積られる。同じ見積りを $T_a = 650$ °C で行くと、 $N_{cd} = 3.98 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, $\Delta n_c = 2.60 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ となり、両温度共に両者の数値が一致しない。両者の内、 Δn_c は直接的な評価であるので、 f_b による N_{cd} の見積りすなわち上述の仮定に無理があるものと考えられる。実際、電子統計によって求めた N_{cd} の見積り (Fig.6.13) と比較しても f_b で見積った N_{cd} はかなり小さい。したがってキャリアを補償している欠陥と補償していない欠陥が同じ割合で回復するのではなく、非補償欠陥が先に回復し、補償欠陥が遅れて回復するものと考えられる。複雑な“乱れた領域”が主にキャリアを補償している考え方を思い起せば、このことは納得できる。また、たとえキャリアを補償している十分に深い準位が先に回復したとしても、そこに捕えられていた電子は伝導帯に戻ることなく、 E_F 近傍のよりエネルギーの浅い空いた準位を占めることになるので、見掛け上非補償欠陥が先に回復したように見える。もう1つの理由として4.5節で触れた、照射による複合欠陥の形成による正常ドナーの濃度減少も考えられる。

以上で種々のパラメータの回復特性を記述した。その大まかな特徴を 150, 300 および 400 °C の回復ステージの〈ある・なし〉で表して Table 6-1 にまとめた。表中の f_p と f_x とは共にキャリアの回復と関係しているが、次の点で条件が大きく異なっている。それは、抵抗率の実験ではキャリアがちょうど除去されるだけの照射量であったのに対して、 f_x

Table 6-1 Annealing characteristics of some parameters.

Typical annealing stages (°C)		150	300	400
$f\rho$ by resistivity		⊙	○	
N_t by DLTS	I_1, I_2	⊙		
	I_4, I_6	○	○	
	I_5		○	
	I_7	○	⊙	
f_b by BGA* (α_b)		⊙		○
$f_x (n_c)$ by α_t -band		×	○	⊙

○---minor, ⊙---major, ×---not observed.

* Below-Gap Absorption.

を求めた実験では初期キャリア濃度の約2倍の補償損傷が導入される照射量であったことである。それがまた $f\rho$ と f_x とが一致しない1つの重要な原因にもなっている。

6.6.3 $\alpha_1(300)$ バンドのパラメータの回復

6.6.1 節の統計計算では $R_D(300)$ や $F_D(300)$ の決定と共に $\alpha_D(300)$ 成分の引き去り補正も同時に行われ、各々の T_a における試料 622 の $\alpha_1(300)$ バンドが Fig.6.14 のように求めることができた。同図には良くフィットした理論 α_1 曲線も示した。 T_a の上昇につれ

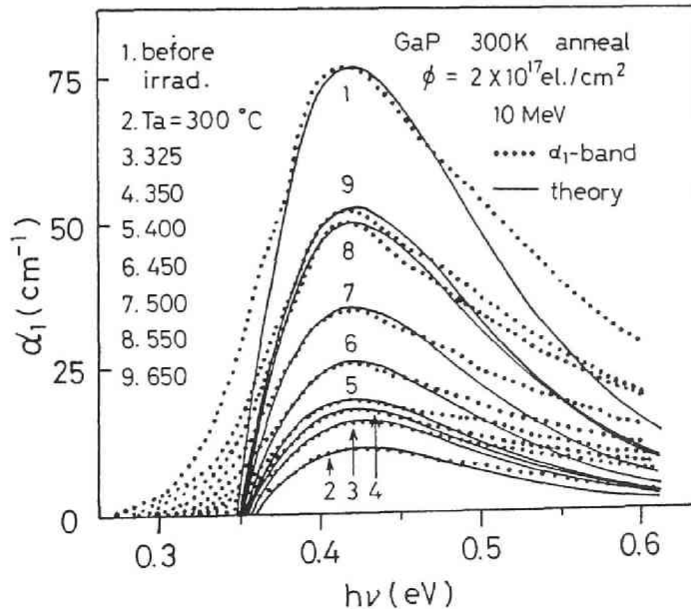


Fig. 6.14 照射試料622の $\alpha_1(300)$ バンドおよびそれにフィットした理論 α_1 曲線のアニール変化。パラメータは T_a 。

てピーク値 $\alpha_p(300)$ は大きくなり、未照射値 $\alpha_{ip}^0(300)$ に近づく。アニールによって $\alpha_1(300)$ バンドが再び現れた後はアニール試料の損傷の程度を代表する良いパラメータは N_{ed} であるので、以後 N_{ed} に対して種々のパラメータの変化を表す。 N_{ed} と T_a の関係は Fig.6.13 に示してある。

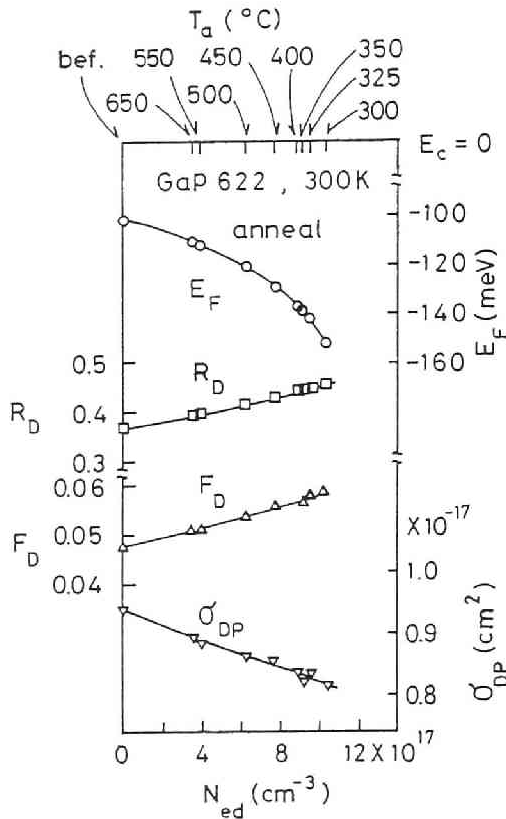


Fig. 6. 15 アニールした試料の各種パラメータ E_F , R_D , F_D , σ_{DP} の N_{ed} に対する変化。 E_F は $E_c = 0$ としたときの値。 $N_{ed} = 0$ でのプロットは照射前の値。

E_F , R_D , F_D および σ_{DP} の N_{ed} に対するプロットを Fig.6.15 に示す。上軸には T_a の値も示した。これらの N_{ed} に対する振舞は基本的に照射の逆過程 (Fig.5.20 と Table 5-1) と同じである。また N_{ed} の減少につれて、 A_{13}^2 が大きくなり、 $\alpha_1(300)$ バンドのピークエネルギーは低エネルギーに戻り、その半値幅が増大した。これらも 5.8 節で触れた照射の逆過程と同様である。したがって損傷の導入に伴って変化したこのようなパラメータはアニールによる損傷濃度の減少につれて未照射値に近づくことが確認できた。

6.6.4 δ および m_2^*/m_1^* と伝導帯端の回復

アニール試料 622 の $\alpha_1(300)$ バンドに理論 α_1 曲線をフィットして得られた δ および m_2^*/m_1^* を N_{ed} に対してプロットすると Fig.6.16 a のようである。上軸には T_a の値を示

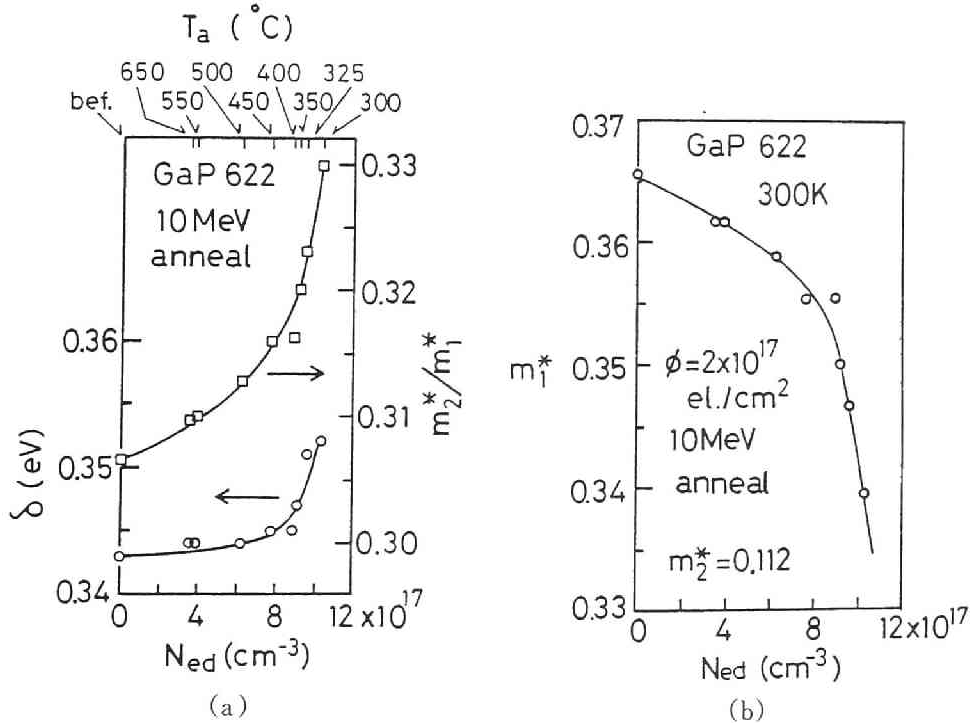


Fig. 6.16 アニールした試料の a) δ , m_2^*/m_1^* および b) m_1^* の N_{ed} に対する変化。 m_1^* は $m_2^* = 0.112$ を一定としたときの値。

した。Fig.6.16 b は同じ試料の m_1^* 対 N_{ed} のプロットで、 m_2^* を一定としてある (5.9 節の脚注)。 T_a の上昇につれて N_{ed} が減少し、それに伴って照射後大きくなった δ も m_2^*/m_1^* も減少する。 m_1^* は逆に増大する。 N_{ed} が大きい程 δ も m_2^*/m_1^* も大きいという結果は Fig.5.21 a に示した照射効果と同じであり、その原因もそこで詳しく述べた。 Fig.6.16 a の 622 と Fig.5.21 a の 1001 ϕ_4 を比較すると、同じ $N_{ed} = 7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ での $\Delta\delta$ の値は前者の方が後者より小さい。同じ N_{ed} でも試料 622 の $\Delta\delta$ が試料 1001 ϕ_4 の $\Delta\delta$ より小さい理由は 5.9 節の Fig.5.22 の説明で述べたと同様にスクリーニング効果の違いによる。すなわち n_c の値が前者 (約 $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) の方が後者 (約 $1.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) より大きい。アニール過程では N_{ed} のもっと大きな領域まで測定してあり、たとえば $N_{ed} = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ では $\Delta\delta \approx$

8 meV, m_2^*/m_1^* の増大は約 6 % と非常に大きくなる。

Fig.6.16 a で δ が $N_{\text{ed}} \geq 9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ で急増する詳しい理由は現在わからない。推測できる1つの原因はキャリアの減少に基づくスクリーニング効果の激減によるポテンシャルゆらぎの激増である。もう1つは“乱れた領域”の大きさの成長と“乱れた領域”間の距離の接近によるポテンシャルゆらぎの急増であろう。

アニール温度の上昇につれて N_{ed} が減少すると共に δ が小さくなり, m_1^* が大きくなる。すなわち, これらの大きさが初めの値に近づくことは, 損傷の導入のために禁制帯中に浸み出した伝導帯端がポテンシャルゆらぎの平坦化と共に初めのエネルギー位置に近づき, その状態分布が回復することを示している。ただし完全に回復させるには 650 °C を越えるアニールが必要である。

6.7 ま と め

10 MeV の電子線を照射したGaP のアニール効果を初めて明らかにした。特に電気的性質(抵抗率とDLTS)と光学的性質(“ギャップ以下の吸収”と α_1 (300) バンド)を組み合わせた報告は前例がない。以下に本章で得られた成果をまとめる。

電子線照射によって増大した抵抗率は, アニール温度の上昇と共に回復し, $T_a = 150^\circ\text{C}$ と 300°C に2つの回復ステージが現れた。

照射後検出された7種の電子トラップに対応するDLTS ピークの内 I_1 と I_2 は 150°C でほとんど回復消滅してしまい, 種々の回復曲線の第1ステージ(150°C)の主な原因となる欠陥である。 I_4 (B_3) と I_6 は 100°C で大きく回復し, 300°C 以上でもう1度大きく回復する。 I_5 は 300°C まで安定で, 350°C でほぼ回復する。 I_7 は 150°C でかなり回復し, ステップを現した後 350°C で大部分回復してしまう。 I_2' は 150°C で初めて現れるが, 200°C ですでに大部分回復してしまう。以上のようにDLTSで検出したトラップは大体 150°C 付近と 300°C 付近で大きく回復するので, 抵抗率の回復(f_ρ)と良く一致している。“ギャップ以下の吸収”の吸収係数 α_b によって定義した全損傷濃度の非回復率曲線 f_b には 150°C と 400°C に2つの回復ステージが現れ, 第1ステージ(150°C)は単純な欠陥, 第2ステージ(400°C)は複雑な損傷(“乱れた領域”を含む)の回復に対応するものと考えられる。よってこの結果は損傷のクラスターモデルを支持するもののひとつである。DLTSによっ

て求めたトラップ濃度が400℃までに大幅に回復する結果と f_b 曲線の結果とは定性的に対応してはいるが、一方400℃以上で回復するような複雑な欠陥の準位がDLTSで検出できていないこともわかった。

照射後消滅してしまった $\alpha_t(300)$ バンドや $\alpha_1(300)$ バンドは $T_a = 200$ ℃以上で再び現れ、 $\alpha_{tp}(300)$ によって求めたキャリア濃度 n_c の回復曲線には300℃の小さな回復ステージと400℃の大きな回復ステージが観測された。300℃ステージは抵抗率やトラップ濃度の回復曲線にも共通に観測される。400℃ステージは f_b 曲線の第2ステージと一致し、全損傷の回復と共にキャリアが伝導帯に戻ってくることがわかる。 $\alpha_{tp}(300)$ あるいは n_c で定義した非回復率曲線 f_x には400℃ステージが現れるが150℃ステージは現れない。その理由は $T_a \sim 150$ ℃でもなお残留損傷が大部分のキャリアを補償しているためである。

照射によって変化した E_{g10} などの吸収端パラメータはアニールによる損傷濃度(F_a)の減少につれて滑らかに未照射値に近づいた。よって損傷のために変形した価電子帯端と伝導帯端が損傷の回復につれて元の状態に戻ることが確認できた。

$\alpha_1(300)$ バンドに関係する種々のパラメータのアニール変化を示した。 $F_D(300)$ と $R_D(300)$ は T_a の上昇(N_{ed} の減少)につれて小さくなり、 δ と m_2^*/m_1^* は共に小さくなった。これらの変化は照射による損傷の導入過程と反対で、損傷のアニールに伴って種々のパラメータが未照射値に近づき、変形した伝導帯端の状態が元に戻ることが確認できた。

応用的な面でまとめると以下のようなものである。抵抗率やDLTSで求めた電子トラップは400℃までのアニールで大部分回復してしまうが、全損傷(f_b)の回復には400℃以上のアニールが必要である。したがってDLTSで検出されるような単純欠陥は回復され易いが、“乱れた領域”を含むような複雑な損傷は回復されにくい。もっと照射量の高い場合あるいは電子線エネルギーが高い場合については抵抗率が400℃までで大部分回復するかどうかは現在わからない。この点については今後実験を重ねる必要があろう。電子線照射領域をLEDなどの電気的分離層として利用しようとする、現段階では300℃程度の加熱条件下でなら高抵抗層として耐えられると思われる。光学的な分離層として利用するなら400℃まで耐えられそうである。

第 6 章の参考文献

1. L.W.Aukerman, P.W.Davis, R.D.Graft and T.S.Shilliday: J.Appl. Phys. **34** (1963) 3590.
2. E.Yu.Brailovsky, N.E.Grigoryan, N.D.Marchouk, N.H.Pambuhchyan and V.P.Tartachnik: *Proc.Int. Conf. Defects and Radiation Effects in Semiconductors, Nice, 1978* (Inst. Phys. Conf. Ser. **46**, 1979) p. 369.
3. D.V.Lang: *Proc. Int. Conf. Radiation Effects in Semiconductors, Dubrovnik, 1976* (Inst. Phys. Conf. Ser. **31**, 1977) p.70.

第7章 電子ビーム照射損傷の空間濃度分布

7.1 序 論

モノリシック発光ダイオードを用いた2次元表示素子や半導体レーザーの分離技術としてプロトン照射などを応用しようとする試みがある。¹⁻⁴⁾しかしプロトン照射の場合には分離の深さが極く浅いことが特長であると同時に欠点でもある。よって“深い分離”を考える上では高エネルギー電子ビーム照射^{5,6)}が有用で、その技術開発のためには、照射領域の電氣的・光学的性質と共に損傷の空間分布や熱的安定性をも調べる必要がある。

SiにおけるkeV電子線照射による損傷の深さ分布を扱った論文は多くはないが幾つか報告されている。⁷⁻⁹⁾しかし、MeV電子線の照射による半導体中の損傷分布を報告した論文は極めて少なく¹⁰⁾、損傷の横方向を含めた2次元空間分布を扱った論文は数えるほどである。^{11,12)}その理由は、半導体中の照射損傷分布がこれまで主に電気的方法で調べられており、⁷⁻¹⁰⁾そのような方法では高分解で2次元分布を測定することが困難であったからであろう。keV電子線の照射によるSi中の損傷量の深さ分布は入射面から深くなるに従って単調に減少すると報告されている。^{7-9,13)}一方、イオン(keV-MeV)の照射によって半導体中に導入される損傷の深さ分布はイオンの入射エネルギーに応じてある深さでピークを示す。¹⁴⁻²⁰⁾よってkeV電子線照射による損傷の単調減少が入射エネルギーなどに依存しない一般的な振舞であるかどうかは調べてみる必要がある。

第5章では、GaPに電子線を照射することによって“ギャップ以下の吸収”や“エッジ近傍の吸収”が増大すること²¹⁻²⁶⁾を述べた。またその原因についても詳しく議論した。²⁷⁻²⁹⁾さらに、特徴的なことは、GaPにおける照射損傷領域は黒化し、元来のきれいなオレンジ色と際立ったコントラストを呈するので、損傷領域をはっきり肉眼で識別することができる。この事実から、GaPは放射線損傷の分布を光学手法によって研究するには非常に都合の良い半導体材料であることがわかる。そこで、本研究ではこのような性質を利用してMeV電子ビームによって導入されるGaP中の損傷の2次元空間分布を調べた。導入損傷濃度の見積りには5.4および5.8節で記述した全電子補償損傷濃度 N_{ed} を用いる。

7.2 実験方法

7.2.1 試料準備

損傷分布を測定するための試料として GaP 単結晶を用いた。試料は S あるいは Te をドーピングした LEC 成長の n 形 GaP ウェーハから板状に切り出し、両面とも光学測定ができるように鏡面研磨した。試料の厚み d は大体 $0.2 \sim 1 \text{ mm}$ の間に分布しており、主な試料のドナー不純物濃度 N_D は $1 \times 10^{17} \sim 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。試料平面に垂直な側面から電子ビームを照射する場合は板状の試料を何枚か積層し、隙間が空かないように十分に圧着した。そのブロック状の試料の電子線の入射面（側面）は鏡面研磨し、面ダレによる隙間が入射面に現れないようにした。

入射電子線の強度分布を測定するためにはカプトンフィルムを用いた。

7.2.2 照射実験

試料への電子線照射は大阪府立放射線中央研究所における線型加速器を使用し、3通りの照射を行った。すなわち、1) 試料平面に垂直な一様照射（以後“一様照射”と呼ぶ）、2) 試料平面に平行で側面からの矩形ビーム状照射（以後“矩形ビーム照射”と呼ぶ）、そして 3) 試料平面に垂直な収束ビーム照射（以後“収束ビーム照射”と呼ぶ）である。それぞれについて以下に説明する。

a) 一様照射

照射された試料の光学的な性質や、その光学濃度と損傷濃度との関係などを明らかにするために、まず板状試料の平面に垂直な方向から面上に一様に電子線を照射した。一様照射の実験系を Fig.7.1 に示す。GaP 試料をアルミ箔で包み、それをアルミパイプ内に固

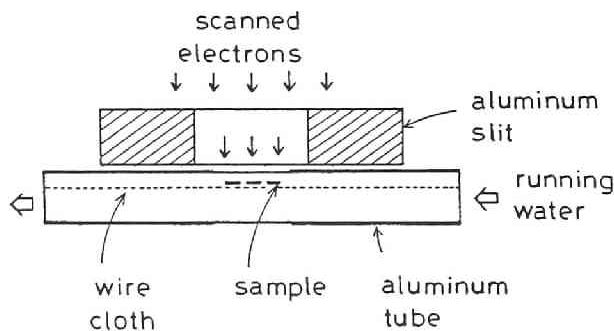


Fig. 7.1 電子線の一様照射の実験系。

定したステンレス製の金網に巻き付ける。このアルミパイプを、厚さ 25mm でスリットの大きさ $25 \times 190 \text{ mm}^2$ のアルミ製スリットの下部に取付け、それを線型加速器の掃引ビーム開口にセットする。³⁰⁾ 試料はアルミパイプ内を通した流水中で冷却しながら照射するので異常な温度上昇が避けられ、試料温度はほぼ室温程度と見積られる。

電子線の入射エネルギー E_0 はこの場合 10 MeV を用いた。電子線強度の測定は Fig.7.1 に示したアルミパイプを取りはずし、アルミ製スリットを通過する電子線をその下方に置いた鉄製の吸収体に吸収させたときに発生する電流 J_e (A) を測定して行う。試料面上の照射量 ϕ (electrons/cm²) は

$$\phi = \frac{J_e t_r}{q S_e} \quad [\text{electrons/cm}^2], \quad (7.1)$$

によって計算した。ここで t_r は照射時間 (sec), q は電子の電荷 (クーロン), S_e はスリットの開口断面積 (cm²) である。したがって線量率は ϕ/t_r (electrons/cm² · sec) で与えられ、本実験においてその値は約 2×10^{13} electrons/cm² · sec であった。実際の試料照射時には薄いアルミパイプと水の層による散乱のためにその精度が若干下がり、4～5%の誤差を持つ。照射下の線量率は時間的な変動がないように、アルミパイプを透過してくる電子線を吸収体で吸収させたときに発生する電流 J_m でモニターした。 J_m/J_e の比の値はおおよそ 0.65～0.70 であった。

b) 矩形ビーム照射

損傷の 2 次元空間分布を調べる目的に対しては電子線をスリットで矩形状にコリメートし、横方向の分布の解析を容易にした。Fig.7.2 は入射電子線を矩形状にコリメートして試料に照射するための実験系を示す。a 図のように 1mm 厚程度の厚い板状の試料を平面を合せて幾枚か積層し、1 つのブロック状にする。これをタンゲステン合金の重金属スリットの裏側に $25 \mu\text{m}$ 厚のカプトンフィルムをはさんで密着して固定する。スリットの x 方向の幅は 0.5 mm であり、 y 方向の長さはブロック試料の幅より十分に長い。電子線はスリットの前方から z 方向に試料に入射する。その強度分布は x 方向ではほぼ 0.5 mm 幅の矩形状であり、 y 方向では一様であった。詳細は後で述べる。

Fig.7.2 a に示した試料配置は $E_0 = 10 \text{ MeV}$ の場合であり、4 つの試料は 2 組に分類できる。1 組は内側 (inside) 試料で図の試料番号 2,3 にあたり、もう 1 組は外側 (out-

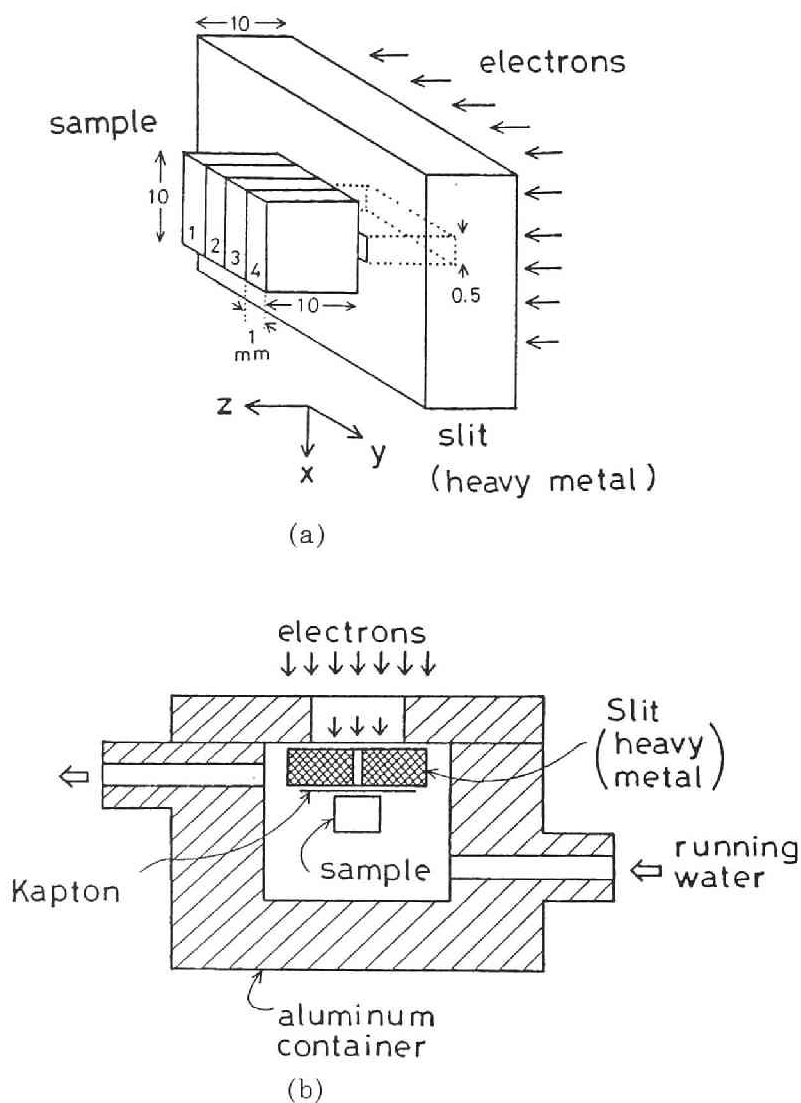


Fig. 7.2 矩形状電子ビーム照射の実験系。 a) 重金属スリットとその裏面に固定した積層試料。10MeV照射の場合の試料番号は:1-1601, 2-1602, 3-1603, 4-1604に対応する。 b) 一体化したスリットと試料を流水で冷却するためのアルミ製容器と配置図。

Table 7-1 Irradiation conditions on samples for studying spatial distributions of damages.

sample number	position	direction	energy E_0 (MeV)	ϕ (electrons/cm ²)
1601	outside	parallel	10	22×10^{16}
1602	inside	parallel	10	22
1603	inside	parallel	10	22
1604	outside	parallel	10	22
1601b	inside	parallel	16	8.9
901	center	normal	16	6 [†]

† average

side) 試料で試料番号1, 4 にあたる。主な試料の番号, 試料の位置 (内側, 外側), 試料平面に対する入射電子線の方法 (平行・垂直) および入射エネルギーについてはTable 7-1 にまとめた。 $E_0 = 16$ MeV の場合には積層した板状試料の数を16 枚とした。重金属スリットや試料の大きさ, および座標軸も Fig.7.2 a に示した。

試料とスリットを一体化したものはFig.7.2 b に示すようなアルミ製容器に納め, 照射時の温度上昇を避けるために流水によって冷却した。試料とスリットの間に挿入したカプトンフィルムは, 水がスリットの間隙に浸入することを防ぐことと重金属スリットで発生した熱が直接試料に伝わることを防ぐ役割を持っている。またこのカプトンフィルムは入射電子線の強度分布を測定するためにも利用する。試料と一体化したスリットの前面から $E_0 = 10$ および16 MeV で収束しない電子線を照射することによって, スリットを通過した矩形の電子ビームを試料に照射した。

照射の線量率 ϕ/t_r は試料をスリット裏面にセットしないときにスリットを通過してくる電子線を後方のアルミ製吸収体に吸収させ, そのとき発生する電流 J_e を測定することによって式 (7.1) で計算して得た。 ϕ/t_r の値は 10 MeV に対して 1.6×10^{13} el./cm² · sec, 16 MeV に対しては 7.1×10^{12} el./cm² · sec であった。試料照射下の線量率はFig. 7.2 b に示したアルミ容器全体で吸収される電子線によって発生する電流をモニターすることによって一定に保った。この場合, 線量率の見積りの誤差は約10% であったが, それが本実験の結論に重大な影響を及ぼすことはない。

c) 収束ビーム照射

線型加速器の直線ビーム開口に取付けられた電磁コイルを利用して出射電子線を細く収束してビーム状の電子線を試料に照射した。この場合試料はアルミ箔に包んで Fig.7.2b に示したスリットを除去した位置に張った。

7.2.3 透過率および光学濃度の測定

矩形ビーム照射した積層試料は照射後 1 枚ずつに分離し、照射損傷領域内の種々の位置で顕微分光装置を用いて微小領域の透過率スペクトル $T_r(h\nu)$ を室温で測定した。空間分解能は $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ とした。顕微分光装置の概略的な構成図を Fig.7.3 に示す。タンクス

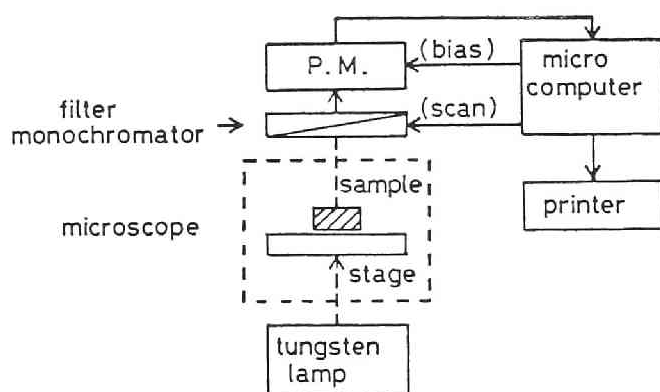


Fig. 7. 3 顕微分光装置の構成図。P. M.: 光電子増倍管。

テンランプを発した光はガラスステージ上の試料を透過し、フィルター型分光器で分光して光電子増倍管で受光する。光強度に対応する電気信号はマイクロコンピュータで処理し、波長 λ に対する透過光強度スペクトル $I_t(\lambda)$ をプリンターに打ち出す。入射光強度スペクトル $I_i(\lambda)$ はガラスステージ上の試料のない位置で同様の系統で測定する。 $T_r(\lambda) = I_t(\lambda) / I_i(\lambda)$ の計算、分光器の波長掃引および光電子増倍管のバイアス電圧調節はマイクロコンピュータで行う。ガラスステージ前後の光学系は顕微鏡系になっており、試料面での空間分解能は $1\mu\text{m}$ の桁まで上げることができる。ステージにセットされたマイクロメータ機能によって試料は 2 次元方向 (x, z) に掃引することができ、 $T_r(\lambda)$ の一点一点の空間分布を得ることができる。一様照射試料の $T_r(\lambda)$ も顕微分光装置で測定した。 $T_r(\lambda)$ に対応する吸収係数スペクトル $\alpha(h\nu)$ は 2.3 節で述べた方法で算出した。

顕微分光装置を用いて微小領域の白色光光学濃度 D_r も測定した。このときフィルター型分光器を光軸系からはずした位置にセットし、試料を透過した白色光強度 I_t および試料のない位置を通過した入射白色光強度 I_i を測定する。 D_r は次式のように定義した。

$$D_r = \ln (I_i / I_t), \quad (7.2)$$

この場合の空間分解能も $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ とし、空間分布を求める方法も上と同様である。ここで D_r は直接測定によって得られた量を意味する。もし測定領域が照射損傷領域であるなら、 D_r は本来の未照射領域のGaPに対する白色光光学濃度 D_0 と損傷によって増加した白色光光学濃度 D を含む量である。よって D は

$$D = D_r - D_0, \quad (7.3)$$

として求めることができる。顕微分光測定は室温 (20~27 °C) で行った。

7.2.4 2次元光学濃度分布の測定

矩形ビーム照射した後一枚毎に分離した試料や収束ビーム照射した試料の正確で連続し

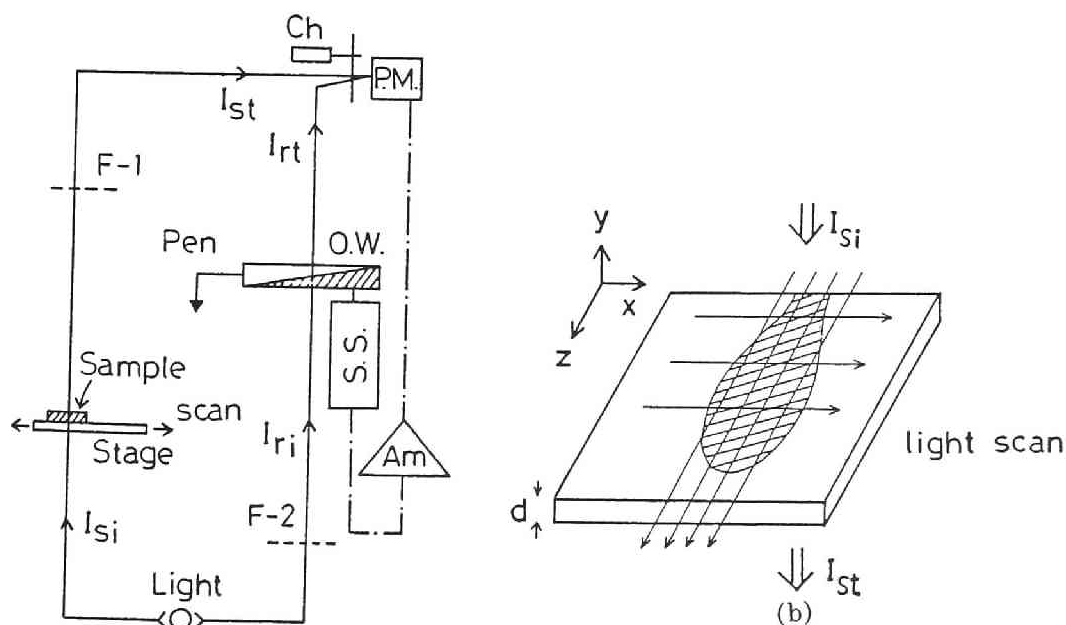


Fig. 7.4 a) マイクロデンストメータの構成図。Ch:チョッパー, P.M.:光電子増倍管, Am:アンプ, S.S.:サーボ系, O.W.:光学楔。b) ステージ上の試料。斜線は損傷領域を表す。

た光学濃度分布を測定するためにはマイクロデンシトメータを用いることにした。マイクロデンシトメータ (Joyce-Loebl, 3CS) の概略的な構成図を Fig.7.4 に示す。光源にはタングステンランプを用い、入射光を試料側 I_{si} と参照側 I_{ri} に分ける。ガラスステージ上に固定した試料は2次元方向に連続的に掃引することができ、Fig.7.4bに示すように試料内の x および z 方向の光学濃度分布が測定できる。参照光側に挿入した光学楔 (O.W.) は、試料透過光強度 I_{st} の変化と光学楔透過光強度 I_{rt} の変化が釣り合うように移動し、それに直結したペンがチャート上に直接試料の白色光光学濃度分布

$$D_r(x, z) = \ln \{ I_i / I_t (x, z) \}, \quad (7.4)$$

を記録する。試料入射光 I_{si} の掃引は必ず未照射領域を通過するように行い、ベースラインとなるべき D_0 の大きさを測定しておく、前述したように損傷によって増加した白色光光学濃度分布 $D(x, z)$ は

$$D(x, z) = D_r(x, z) - D_0, \quad (7.5)$$

によって求めることができる。試料面での空間分解能は光軸系のスリットによって $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ とした。

マイクロデンシトメータを用いて 2.0 eV 光による光学濃度分布 $D_{2.0}(x, z)$ の測定も行った。測定系は Fig.7.4 と同じであるが、図中の光軸系 F-1 と F-2 に $2 (\pm 0.05)$ eV 光透過フィルターを挿入した。 $D_{2.0}(x, z)$ の測定の目的は、 $D(x, z)$ が正確に損傷濃度分布を表すかどうかを確認するためである。

入射電子線の強度分布は、照射したカプトンフィルムの未飽和領域での光学濃度分布をマイクロデンシトメータで測定することによって得た。すべてのマイクロデンシトメータによる測定は室温 (20 ~ 27℃) で行った。

7.3 一様照射した GaP の吸収係数、光学濃度および損傷濃度

7.3.1 吸収係数と照射量

10 MeV の電子線を一様に照射した GaP 試料の $T_r(h\nu)$ と $\alpha(h\nu)$ を Fig.7.5(a) と (b) にそれぞれ示す。照射による“エッジ近傍の吸収”と“ギャップ以下の吸収”の増大およびその原因は第5章で詳しく説明した。図からわかるように、 ϕ の増加につれて T_r

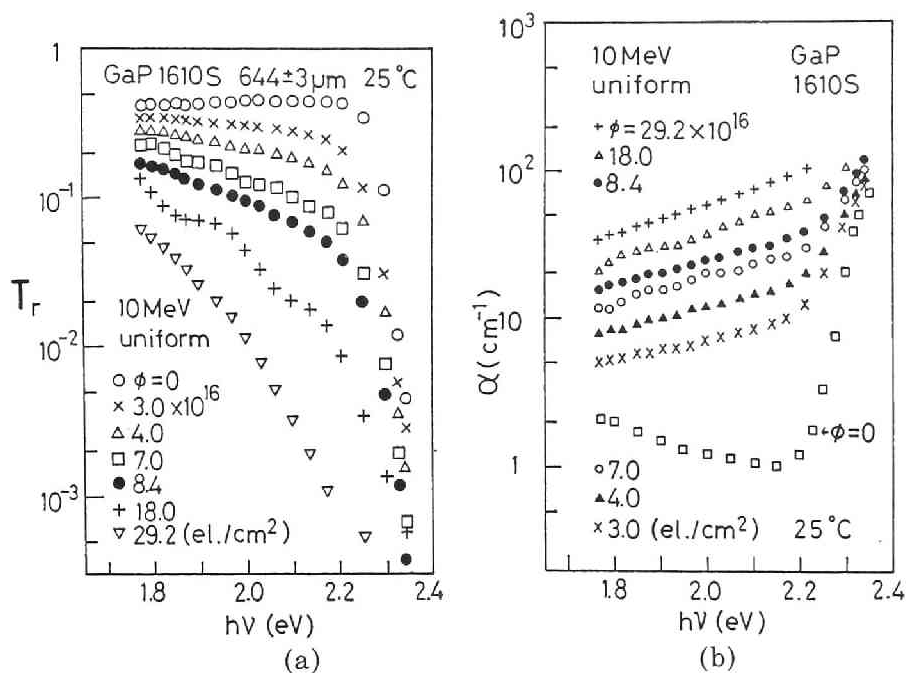


Fig. 7.5 10MeV電子線を一様照射した試料1610S ($N_D = 1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; S) の a) $T_r(h\nu)$ スペクトルと b) $\alpha(h\nu)$ スペクトル。

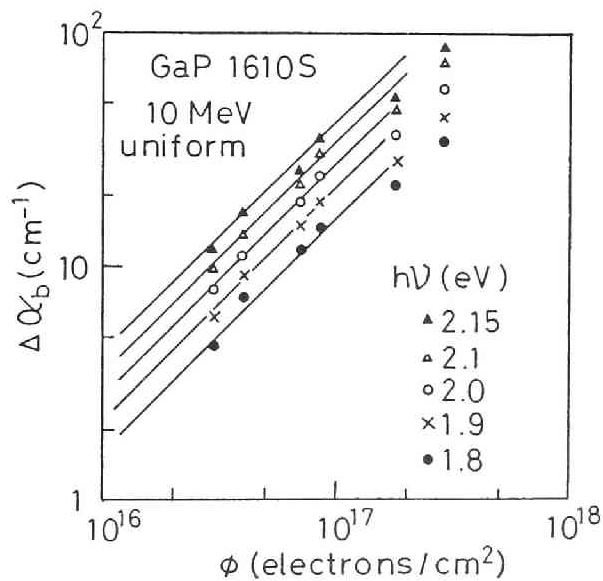


Fig. 7.6 “ギャップ以下の吸収” の増分 $\Delta\alpha_b$ 対 ϕ のプロット。

は全エネルギー領域で減少し，“ギャップ以下の吸収”領域での吸収係数 α_b は逆に増大する。Fig.7.5 bのパラメータ ϕ を変数として，照射によって増大した吸収係数の増分 $\Delta\alpha_b = \alpha_b - \alpha_{b0}$ (α_{b0} は未照射試料の吸収係数)を $h\nu$ をパラメータにしてプロットした図をFig.7.6 に示す。どの $h\nu$ に対しても $\Delta\alpha_b$ は $\phi \lesssim 2 \times 10^{17} \text{el./cm}^2$ で ϕ に比例して増大し，それ以上の領域ではサブリニアな関係を示す。この直線関係は一般に式(5.1)のように表され， $h\nu = 2.0 \text{ eV}$ に対しては

$$\Delta\alpha_b(2.0) = 2.75 \times 10^{-16} \phi \quad [\text{cm}^{-1}] \quad (7.6)$$

を得た。

矩形ビーム照射した試料内での $\alpha(h\nu)$ の空間分布も顕微分光装置で求めた。そのスペクトル形状は全照射領域で一様照射試料のものと基本的には同様であった。ただし， $\log \alpha_b$ 対 $h\nu$ の直線領域の傾きは場所(x, z)の関数として系統的に僅かではあるが変化していた。それがどのような意味を持つかの詳しい議論は本論文では割愛する。スペクトル形状の類似性は以下で述べる吸収係数，光学濃度および損傷濃度の間の関係が全損傷領域で適用可能であることを支持している。

7.3.2 光学濃度と照射量

$\Delta\alpha_b(2.0)$ が ϕ に対して直線的に増加する事実から，照射試料の2 eV光光学濃度 $D_{2.0}$ も ϕ に比例すると期待される。10 MeV電子線を一様照射した試料の $D_{2.0}$ を顕微分光装置で測定し，試料の厚さ依存性をなくすために，これを厚さ d (cm)で規格化した“規格化2eV光光学濃度” $D_{2.0}/d$ (cm^{-1})を ϕ に対してプロットした結果， $D_{2.0}/d$ も $\phi \lesssim 2 \times 10^{17} \text{el./cm}^2$ では ϕ に対して直線的に増大し，

$$D_{2.0}/d = 1.06 \times 10^{-16} \phi \quad [\text{cm}^{-1}], \quad (7.7)$$

と表された。

一方 $\Delta\alpha_b$ はギャップ以下の広い範囲に渡って ϕ と共に増大するので，白色光光学濃度 D も ϕ に比例すると期待される。10 MeV電子線を一様照射した厚さの異なる試料の D を顕微分光装置で測定し， d で規格化した“規格化白色光光学濃度” D/d (cm^{-1})を ϕ に対してプロットした図をFig.7.7 に示す。厚さで規格化するとどのプロットも1つの曲線上

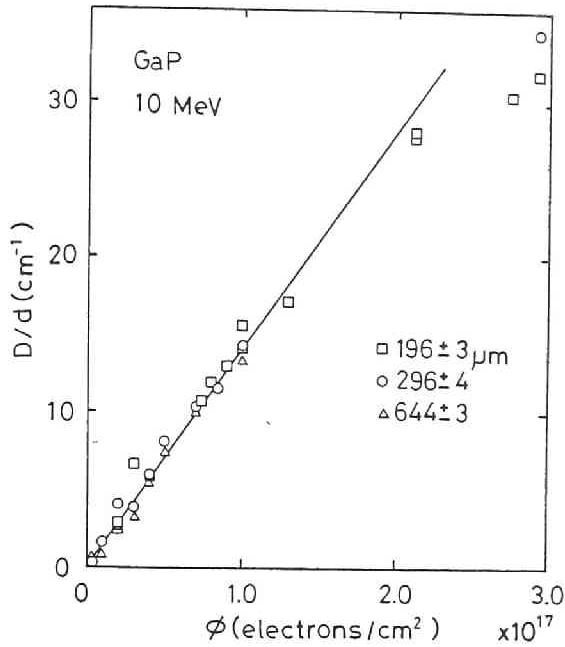


Fig. 7.7 D/d 対 ϕ のプロット。試料の厚さ d を図中に示した。

に乗っており、やはり $\phi \lesssim 2 \times 10^{17} \text{ el./cm}^2$ では D/d が ϕ に対して直線的に増加し、

$$D/d = 1.42 \times 10^{-16} \phi \quad [\text{cm}^{-1}], \quad (7.8)$$

を得た。この実験結果から、式(7.8)で表される関係は不純物の種類や濃度にほとんど依存しないこともわかった。以後の損傷分布を調べる実験はほぼこの直線関係が成り立つ ϕ の範囲内で行った。

7.3.3 吸収係数と光学濃度

照射によって光学濃度が増大する要因は吸収係数が増大することにある。そこで、この節では光学濃度と吸収係数との定量的な関係を明らかにする。

まず“2 eV 光光学濃度”とその吸収係数の関係については式(7.6)と式(7.7)から

$$D_{2.0}/d = 0.447 \Delta\alpha_b(2.0), \quad (7.9)$$

を得る。また式(5.1)と式(7.8)からは

$$D/d = G(h\nu) \Delta\alpha_b(h\nu), \quad (7.10)$$

のような関係を得、 G は $h\nu$ に依存する定数である。Fig.7.6 やFig.7.7 に示した試料について $\Delta\alpha_b$ 対 D/d を $h\nu$ をパラメータにしてプロットした図をFig.7.8 に示す。このプロットの結果からも確かに式(7.10)の関係が確認でき、 $G(2.0)=0.8$ を得た。

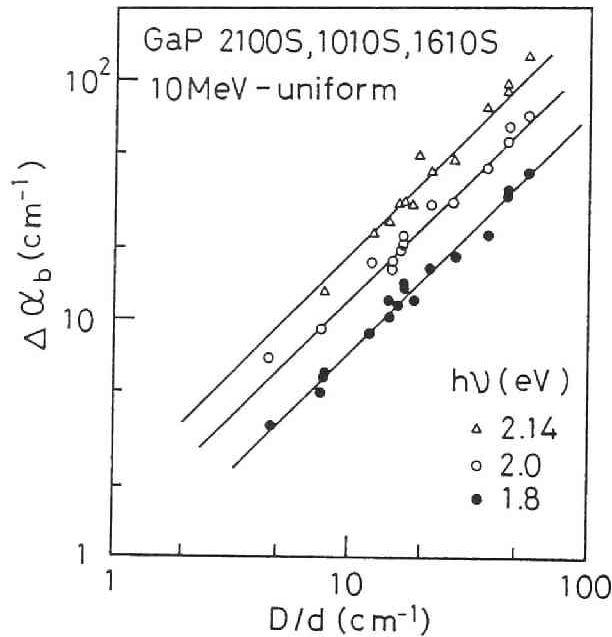


Fig. 7.8 $\Delta\alpha_b$ 対 D/d のプロット。実線は $D/d = 0.54 \Delta\alpha_b(2.14)$, $D/d = 0.8 \Delta\alpha_b(2.0)$, $D/d = 1.4 \Delta\alpha_b(1.8)$ を表し、パラメータは $h\nu$ 。

このように D/d は分光したときの $\Delta\alpha_b(h\nu)$ に比例することが実験的にわかった。ところが実際の D 測定では分光しない白色光を用いているので、次にそのような D/d と連続した $\Delta\alpha_b(h\nu)$ スペクトルとの定量的な関係を計算によって確かめてみる。

試料内での多重反射を考慮しない最も簡単な取扱いでは、入射光強度 I_i と電子線照射前の透過光強度 I_{t0} および照射後の透過光強度 I_{tr} の関係は次式で与えられる。

$$I_{t0} = (1 - R)^2 I_i \exp(-\alpha_0 d), \quad (7.11)$$

$$I_{tr} = (1 - R)^2 I_i \exp(-\alpha d). \quad (7.12)$$

ここで α_0 と α は電子線照射前後の吸収係数で R は入射面の反射率である。本実験における照射量の範囲では R が変化しないことがわかっている。 I_i , α_0 それに α の $h\nu$ 依存性

を考慮したGaP 試料に対する白色光光学濃度は、照射前 D_0 と照射後 D_r に対してそれぞれ次式のように記述できる。

$$D_0 = \ln \frac{\int I_i(h\nu) d h \nu}{\int I_{t0}(h\nu) d h \nu}$$

$$= \ln \frac{\int_{\varepsilon_\ell}^{\varepsilon_h} I_i(h\nu) d h \nu}{\int_{\varepsilon_\ell}^{\varepsilon_g} (1-R)^2 I_i(h\nu) \exp \{ -\alpha_0(h\nu) d \} d h \nu} , \quad (7.13)$$

$$D_r = \ln \frac{\int I_i(h\nu) d h \nu}{\int I_{tr}(h\nu) d h \nu}$$

$$= \ln \frac{\int_{\varepsilon_\ell}^{\varepsilon_h} I_i(h\nu) d h \nu}{\int_{\varepsilon_\ell}^{\varepsilon_g} (1-R)^2 I_i(h\nu) \exp \{ -\alpha(h\nu) d \} d h \nu} , \quad (7.14)$$

ここで入射光に対する実際の積分範囲は、光電子増倍管の低エネルギー側の検出限界 ε_ℓ とタングステンランプから放射される光エネルギーの上限 ε_h であり、透過光に対するそれは、 ε_ℓ とGaPの吸収端エネルギー ε_g である。このような光エネルギーの範囲において R は一定と近似する。したがって照射による白色光光学濃度の増加は式(7.13)と(7.14)より

$$D = D_r - D_0 = \ln \frac{\int_{\varepsilon_\ell}^{\varepsilon_g} I_i(h\nu) \exp \{ -\alpha_0(h\nu) d \} d h \nu}{\int_{\varepsilon_\ell}^{\varepsilon_g} I_i(h\nu) \exp \{ -\alpha(h\nu) d \} d h \nu} , \quad (7.15)$$

のように記述できる。

もし白色光の代りに“ギャップ以下の吸収”領域の単色光を用いて、たとえば $D_{2.0}$ のように、光学濃度 D_b を測定したとすると、式(7.15)は非常に簡単になり、次式を得る。

$$D_b = D_{br} - D_{b0} = (\alpha_b - \alpha_{b0}) d \equiv \Delta \alpha_b d , \quad (7.16)$$

ここで D_{b0} と D_{br} は照射前後の単色光光学濃度, α_{b0} と α_b は照射前後の吸収係数である。 D_b は照射による単色光光学濃度の増加分であり, $\Delta\alpha_b$ はその光エネルギーにおける吸収係数の増加分である。よって式 (7.16) より “規格化単色光光学濃度” として

$$D_b / d = \Delta\alpha_b, \quad (7.17)$$

を得る。この式は次のことを意味している。“ギャップ以下の吸収” 領域の単色光を使うなら, “規格化単色光光学濃度” はその領域の吸収係数の増分と等価である。この理論的な帰結は式 (7.9) で与えた実験的な帰結と係数 0.447 だけ異なっている。その原因は現実には多重反射の効果を無視して表した式 (7.11) および (7.12) にある。正確には透過率 I_t / I_i を表す式として式 (2.1) を用いるべきであるが, 解析は単純ではない。

一方, 式 (7.15) からわかるように, 白色光に対しては解析はやや複雑である。入射光の強度分布 $I_i(h\nu)$ を実際に測定し, Fig.7.5 b に示したような α の $h\nu$ 依存性を考慮して粗い近似で式 (7.15) によって計算した $(D/d)_{cal}$ は, 正確ではないが近似的に $\Delta\alpha_b(h\nu)$ に比例した。たとえば, $\phi = 1 \times 10^{16} \text{ el./cm}^2$ で照射した試料の $\Delta\alpha_b(h\nu)$ を基準としたとき, $\Delta\alpha_b(h\nu)$ がその2倍に増加するときの $(D/d)_{cal}$ の計算値は基準に対応するその値の2倍より2~3%小さい。 $\Delta\alpha_b(h\nu)$ が10倍に増加するときの $(D/d)_{cal}$ の計算値は基準値の10倍よりも10%程小さかった。つまり $(D/d)_{cal}$ は $\Delta\alpha_b(h\nu)$ に対して若干サブリニアに変化した。

このように式 (7.8) で表される $D/d \propto \phi$ という関係は, $\Delta\alpha_b(h\nu) \propto \phi$ なる実験的な関係と $D/d \propto \Delta\alpha_b(h\nu)$ なる実験的な関係に基づいていることがわかり, $D/d \propto \Delta\alpha_b(h\nu)$ については近似的な計算によってもおおそ説明できた。

7.3.4 光学濃度と損傷濃度

照射によって光学濃度と吸収係数 $\Delta\alpha_b$ が増大する根本的な原因は損傷濃度が増大するからである。したがってこの節では光学濃度と損傷濃度の定量的な関係を見出す。

Fig.7.9 にSをドーブした試料の10MeV 電子線照射前後の“混成吸収バンド” $\alpha_t(300)$ を示す。この結果に5.8節で記述した解析法を適用することによって, 電子除去率 $R_e = 7.6 \text{ cm}^{-1}$ を得た。導入損傷の濃度を全電子補償損傷の濃度 N_{ed} で近似すると, R_e が一定のもとでは式 (5.14) より

$$N_{ed} = 7.6 \phi \quad [\text{cm}^{-3}] \quad (7.18)$$

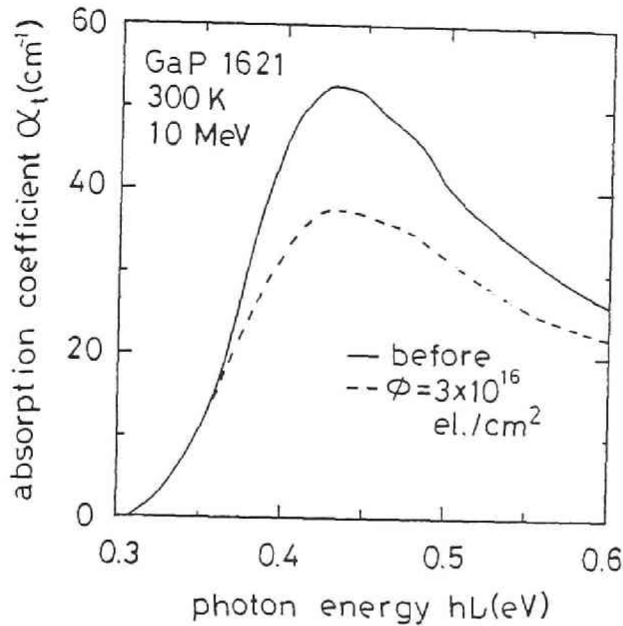


Fig. 7.9 SドーピングGaPの10MeV電子線照射前後の α_t (300)バンド。
 $\phi = 3 \times 10^{16} \text{ el./cm}^2$, $N_D = 1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

と表せる。

さて、式(7.6)と(7.18)からは $\Delta\alpha_b(2.0)$ から N_{ed} への変換式

$$N_{ed} = 3.2 \times 10^{16} \Delta\alpha_b(2.0) \quad (\text{Sドーピング}) [\text{cm}^{-3}], \quad (7.19)$$

が得られ、式(7.7)と(7.18)からは $D_{2.0}/d$ から N_{ed} の変換式

$$N_{ed} = 7.2 \times 10^{16} \frac{D_{2.0}}{d} \quad (\text{Sドーピング}) [\text{cm}^{-3}], \quad (7.20)$$

を得る。そして式(7.8)と(7.18)からは D/d から N_{ed} への変換式

$$N_{ed} = 5.4 \times 10^{16} \frac{D}{d} \quad (\text{Sドーピング}) [\text{cm}^{-3}], \quad (7.21)$$

を得る。式(7.19)～(7.21)は16MeV電子線を照射した試料についても適用することにする。なぜなら16MeV電子線を照射したときの光学的性質は、7.3.1節で述べたスペクトル形状の点で10MeV電子線の場合と大きな違いが見られなかったからである。以下に

述べる損傷分布の測定では $D_{2.0}/d$ または D/d の 2 次元空間分布を測定して、これらを式 (7.20) または (7.21) を用いて N_{ed} 分布に変換する。

7. 4 矩形電子ビームの強度分布

照射後のカプトンの白色光光学濃度 D と電子線照射量 ϕ とは ϕ の広い領域で比例関係を示す。この関係を用いて、Fig.7.2 a に示したような幅 0.5mm のスリットで矩形状にコリメート

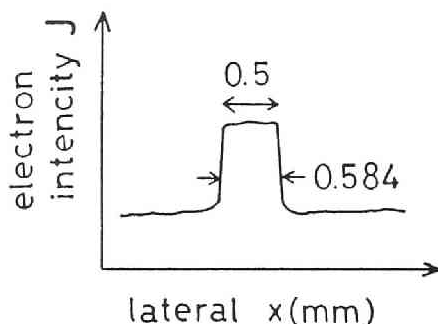


Fig. 7.10 0.5 mm 幅のスリットでコリメートした 10 MeV の矩形状ビームの相対強度分布 $J(x)$ 。

した電子線の強度分布をその後方にセットしたカプトンの白色光光学濃度分布 $D(x, y)$ を測定して得た。Fig. 7.10 は実際の試料照射のときに、スリットとブロック状試料との間に挿入した 25 μm 厚カプトンによって得た $D(x)$ あるいは 10 MeV の矩形ビームの相対強度分布 $J(x)$ を示す。この図からわかるように、実際の入射電子ビームは完全な矩形ではなく台形状である。頂上の平坦な部分の長さは 0.5 mm であるが、ピーク値の $1/e$ での全幅は 0.584 mm である。スリット後方 9 mm では台形状がもう少し横方向に拡がり、全幅は 0.61 mm であった。入射電子ビームの進行に伴うこのような非平行性は GaP 中での散乱による拡がりに比べて十分に小さく、無視してよい。GaP 中では入射面 から 6 mm 進むと拡がりの全幅は約 10 mm にもなる。

$D(x)$ を Fig.7.2 における y 方向の種々の位置で調べた結果、スリットから出射する電子ビームの強度分布は y 方向には一様であることが確認できた。

7. 5 2 eV 光光学濃度分布と白色光光学濃度分布の比較

ここでは同一試料における $D_{2.0}/d$ 分布と D/d 分布を比較し、両者が一致することを

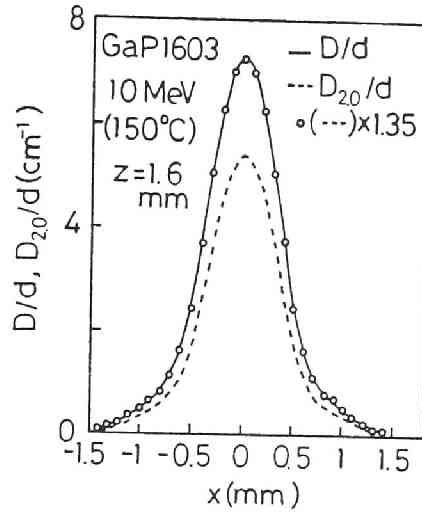


Fig. 7. 11 10MeV で矩形ビーム照射した試料1603 (150℃アニール) の $z = 1.6$ mm における分布 $D(x)/d$ および $D_{2.0}(x)/d$ 。プロットは $1.35 D_{2.0}(x)/d$ 分布を表す。

確認する。

Fig.7.11 は10 MeV で矩形ビーム照射したGaP 試料の同一位置 ($z = 1.6$ mm) をマイクロデンシトメータで掃引して得た分布 $D(x)/d$ および $D_{2.0}(x)/d$ を示している。両曲線の形を比較するために $D_{2.0}/d$ に規格化因子 F_n を掛けて $D(x)/d$ のピーク値で規格化した曲線 $F_n \cdot D_{2.0}(x)/d$ を丸プロットで示す。 $F_n = 1.35$ の場合に両曲線はほぼ完全に重なり、 $D(x)/d$ と $D_{2.0}(x)/d$ とは同じ分布曲線を表すことがわかった。因子 F_n の値は一様照射における式 (7.7) と (7.8) から得られ、

$$F_n = \frac{D/d}{D_{2.0}/d} = 1.34 ,$$

となり、ここで得た値 1.35 と一致した。

Fig.7.12 は16 MeV で収束ビーム照射したGaP 試料におけるビームの中心 ($x = 0$, $y = 0$) を通る x 方向の分布 $D(x)$ および $D_{2.0}(x)$ を示す。挿入図は収束ビーム照射と光の x 方向の掃引の様子を示している。両分布曲線は比較のためにピーク値で規格化しており、全体に良く重なっている。したがって入射エネルギーが16 MeV の場合および収束ビーム照射の場合においても、 D 分布は $D_{2.0}$ 分布と同形であり、両者共に N_{ed} 分布を正確

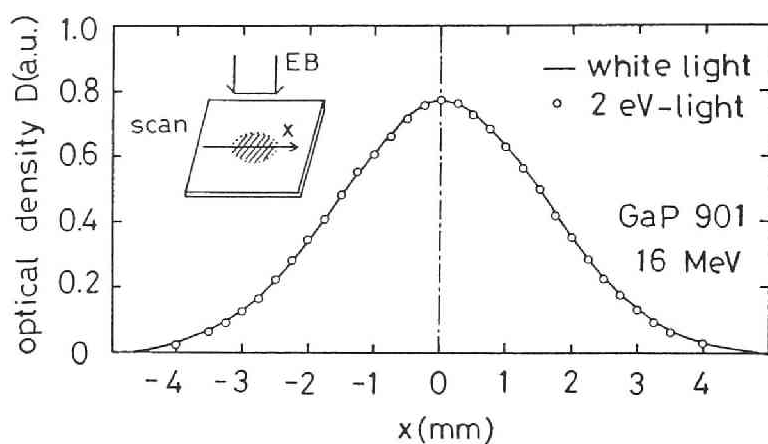


Fig.7.12 16 MeVで収束ビーム照射したGaP試料901 ($N_D = 8 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$; Te)のビーム中心を通る規格化した $D(x)$ 曲線および $D_{2.0}(x)$ のプロット。

に表すことが確認できた。 D 分布の測定は $D_{2.0}$ の測定よりもS/Nが高いので以後損傷濃度分布の測定には D 分布を用い、式(7.21)を使ってこれを N_{ed} 分布に換算する。

7.6 矩形ビーム照射したGaPの2次元光学濃度分布

光学濃度(特にことわらない限り以後“光学濃度”とは白色光光学濃度のことを指す)すなわち損傷濃度の2次元空間分布の全体像を把握し易い表示法で2種示す。

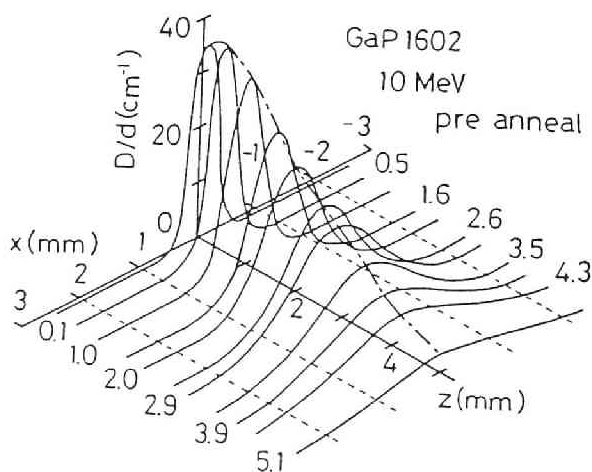


Fig. 7.13 10MeVで矩形ビーム照射したGaP1602の2次元分布 $D(x, z)/d$ 。図中の数値は深さ z を表す。 z 軸上のピーク濃度 $D_p(z)/d$ は一点鎖線で結ばれている。

Fig.7.13 は10MeVで矩形ビーム照射した試料1602 の2次元分布 $D(x, z)/d$ を表している。ビームは z 方向に照射し、その中心軸は $x=0$ に一致し、電子線は $|x| \leq 0.25$ mmで入射している。縦軸の D/d を式(7.21)によって換算すると曲線は損傷濃度分布 $N_{ed}(x, z)$ を直接表している。この図では細部を議論することができないが、全体として次のようなことがすぐに理解できる。入射面($z=0$)近傍では損傷の横方向(x)分布は非常にシャープであるが、深くなるに従って横方向に拡がりが増し、ビーム軸上のピーク濃度 $D_p(z)/d$ (あるいは $N_{edp}(z)$)は z と共にほぼ単調に減衰していく。

次に、矩形ビーム照射した試料の2次元等濃度分布曲線 $D(x, z)/d$ を

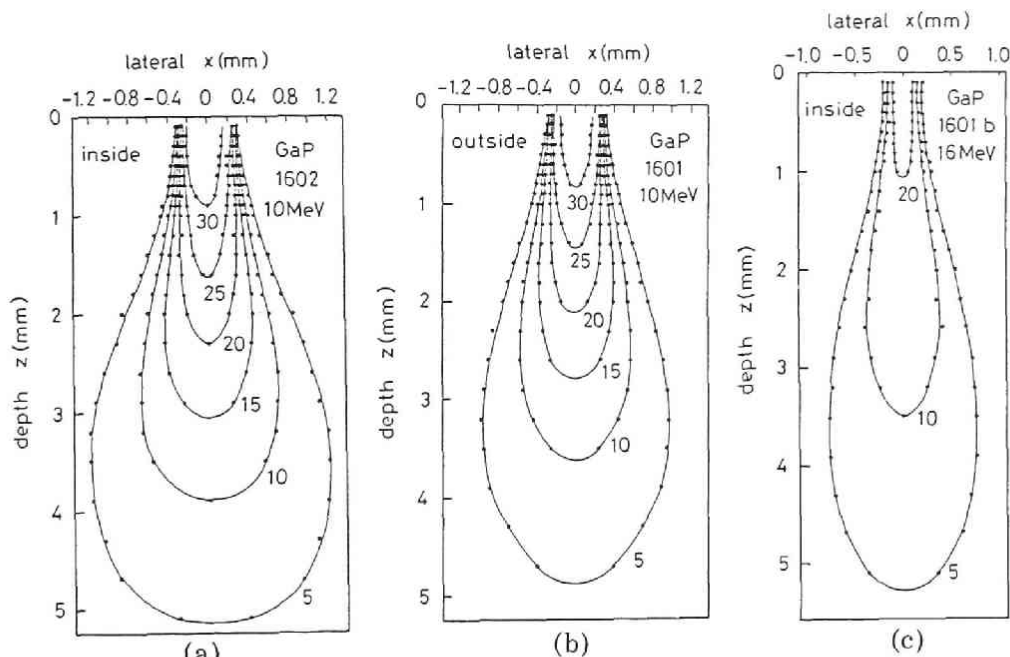


Fig. 7. 14 矩形ビーム照射した3種のGaP 試料に対する2次元等濃度分布曲線 $D(x, z)/d$ 。各曲線の数値は D/d の値を示し、式(7.21)によってそれらを換算すると図は $N_{ed}(x, z)$ 分布曲線を表す。a) 試料1602, b) 試料1601, c) 試料1601b。

Fig.7.14 (a~c) に示す。これらの図は Fig.7.13 に示したような2次元分布曲線 $D(x, z) / d$ が D/d の種々の値で $x-z$ 平面と交わる各点を $x-z$ 平面上にプロットしたもので、 D/d が一定である曲線を表している。各曲線に付けた数値がその D/d の値を示している。式(7.21)によって D/d を N_{ed} に換算するとこれらの曲線は損傷の2次元等濃度分布曲線 $N_{ed}(x, z)$ を表す。3種の試料のうち、a) は $E_0=10$ MeV で Fig.7.2 に示した積層試料のうちの内側試料1602 である。b) は外側試料1601 であり、試料1602 と同時に照射してある。c) は $E_0=16$ MeV で内側試料1601b である。これらの試料の照射条件は Table 7-1にまとめておいた。

c図の試料1601b の D/d の値が他の試料に比べて小さいのは16MeV 電子線の照射量が低いためである。a およびb 図に見られるように入射面近傍で損傷の横分布がスリット幅 0.5mm を越えているのは、Fig.7.10 に示したように、入射電子線が裾部分で若干 0.5mm よりも拡がっていたためである。3つの図からわかるように、電子線が深く進入するに従って損傷分布は入射面近くで初め横方向に拡がるが、そのうち逆に狭まっていく。

a 図とb 図を比べると、同じエネルギーで同時に照射したにもかかわらず、内側試料1602の方が外側試料1601 に比べて横方向に広く損傷が分布している。この差異は次のように説明できる。外側試料では試料内に入射した電子線が散乱によって隣の試料と接していない方の外壁(y 方向) から一旦外に飛び出すと二度と試料中には戻ってこない。そのため試料中での電子線の横(x)拡がりか妨げられ、深い領域での衝突回数が減少する。したがって損傷も横方向に拡がらず、外側試料では分布の形が細長くなる。このような現象を以後電子線の“エスケープ効果”と呼ぶ。よってこのような照射実験では試料の幾何学的配置が重要であり、10 MeV の矩形ビーム照射における損傷分布は“エスケープ効果”のない内側試料1602に対するものを正しい結果としなければならない。以後特にことわらない限り、損傷分布は内側試料に対するものである。

c 図に示した16 MeV 電子ビームに対する試料1601b の分布は10 MeV に対する試料1602 の分布に比べて横拡がり小さく、縦方向に細長い。ここで次のことに注意しなければならない。 D/d の値は照射量に依存するので、a 図とc 図を比較するときは同じ D/d の値を持つ曲線間で比較するのではなく、 D/d の最大値で規格化したときの比の値が同じである曲線間で比較すべきである。たとえば、c 図における $D/d=10$ の曲線と a 図における $D/d=15$ の曲線を比較する。これらはそれぞれの D/d の最大値で規格

化すると共に約0.5となる曲線である。10MeV と16MeV に対する結果を比較すると、10 MeV 電子線の方が16 MeV 電子線に比べて固体中で散乱され易いといえる。

7.7 矩形ビーム照射したGaP の損傷の横方向分布

0.5mm幅のスリットでコリメートした10MeVの矩形ビームを照射した試料1602における種々の深さ z での横方向分布 $D_z(x)/d$ あるいは $N_{edz}(x)$ をFig.7.15に示す。左

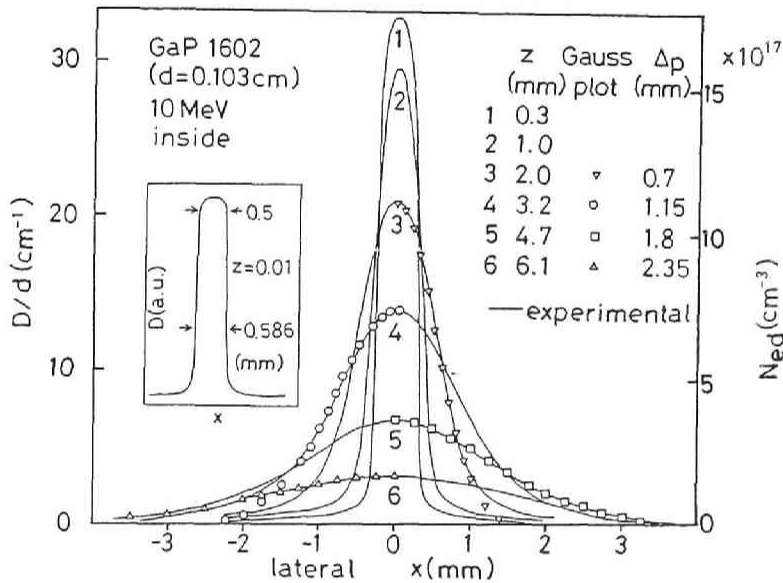


Fig.7.15 試料1602における横方向分布 $D_z(x)/d$ あるいは $N_{edz}(x)$ 。左側の挿入図は $D_{z=0.01}(x)$ 分布。

側の挿入図は $z = 0.01$ mmにおける白色光光学濃度分布 $D_{z=0.01}(x)$ を示し、 d で規格化していないのはマイクロデンシトメータによる測定で入射光束が“端効果”のために異常な屈折および散乱を受け、絶対値が不正確だからである。このような理由で、 D の絶対値が信頼できる領域は $z \gtrsim 0.05$ mmである。

まずこの挿入図で気が付くことは $D_{z=0.01}(x)$ の分布の形がFig.7.10に示したスリット直後の入射電子線強度分布 $J(x)$ に極めて似ていることである。分布 $D_{z=0.01}(x)$ に対するスリットの幅に相当する0.5mm幅とピークの $1/e$ での全幅0.586mmは図の2ヶ所の矢印で示してある。 $D_{z=0.01}(x)$ に対する全幅0.586mmと入射電子線の相対強度分布 $J(x)$ に対する全幅0.584mmは非常に接近しており、実験誤差内でそれらは等しいと見ることが

できる。すなわち、入射面に極く近い位置での分布 $D_z(x)$ はほぼ $J(x)$ を表していると考えてよい。なぜなら、入射面の極く近傍では電子線と固体との衝突回数が少なく、散乱による横拡がりが無視できるからである。

Fig.7.15 の実線で示した曲線は $z \geq 0.3\text{mm}$ における $N_{edz}(x)$ を表しており、深さ z の値は図の右側にまとめておいた。 $z = 0.3\text{mm}$ での分布曲線-1 は非常にシャープであるが、既に入射電子ビームの形を失っている。深くなるに従って電子線の散乱のために $N_{edz}(x)$ は矩形状から崩れていき、徐々に横方向に拡がりを増していく。 $z \geq 2.0\text{mm}$ における分布曲線はガウス関数で近似することができ、

$$N_{Gz}(x) = N_{edp}(z) \exp(-x^2/\Delta p^2), \quad (7.22)$$

のように表せる。フィットしたガウスプロットは図を見易くするために分布曲線の半分だけに施してある。式(7.22)の $N_{edp}(z)$ は $x=0$ でのピーク値である。このようなガウスプロットは分布曲線の裾部分を除いて良くフィットしているので、分布 $N_{edz}(x)$ の横拡がり(ピークの $1/e$ での半幅)をガウスの標準偏差 Δp で表すことにする。入射面近傍($z < 2\text{mm}$)での $N_{edz}(x)$ はガウス関数では近似できないので、その部分での Δp は単に分布曲線のピークの $1/e$ での半幅と定義した。各深さにおける Δp の値を図の右側にまとめておいた。ピーク値 $N_{edp}(z)$ は z と共に変化するが、その曲線はFig.7.13 に示した $x=0$ での一点鎖線と同一である。

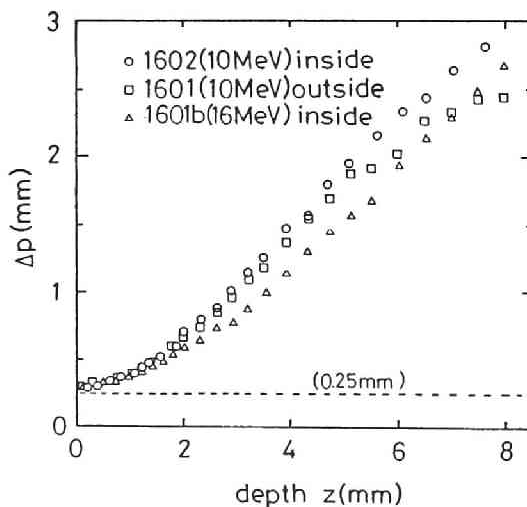


Fig. 7. 16 矩形ビーム照射した3種の試料に対する損傷の横拡がり Δp 対 z 。破線はスリットの端を表す。

損傷の横拡がり Δp が z に対してどのように変化するかを表した図が Fig. 7.16 である。 $E_0=10$ MeV に対しては内側試料と外側試料, $E_0=16$ MeV に対しては内側試料のみを示してある。どの試料に対する $\Delta p-z$ 曲線も z がゼロに近づくに従って, 矩形ビームの半幅 0.292 mm に漸近する。10 MeV に対する試料 1602 の $\Delta p-z$ 曲線は $2 \lesssim z \lesssim 6$ mm では直線的で, $z \gtrsim 6$ mm では若干飽和する傾向が見られる。16 MeV に対する試料 1601b の Δp の値は 10 MeV に対する試料 1602 より小さく, $z \gtrsim 3$ mm で $\Delta p-z$ は直線的である。つまり測定領域では飽和の傾向が見られない。10 MeV に対する外側試料 1601 の $\Delta p-z$ 曲線は $z \gtrsim 5$ mm で明らかに飽和し始め, 内側試料 1602 より Δp の値が小さくなる。この原因は, 深い領域で散乱電子線が外壁から逃げ出す“エスケープ効果”であり, そのために損傷が横方向に拡がらない様子がよくわかる。

7.8 矩形ビーム照射した GaP の損傷の深さ分布

7.8.1 損傷濃度の軸上深さ分布 $N_{\text{edp}}(z)$

7.6 節の Fig. 7.13 からわかるように, ビーム軸上のピーク濃度 D_p/d あるいは N_{edp} は z の増加と共にほぼ単調に減衰していく。Fig. 7.17 は 3 種の試料について D_p/d あるいは N_{edp} を z に対してプロットしたものを示し, 比較のために各プロットは最大を示す

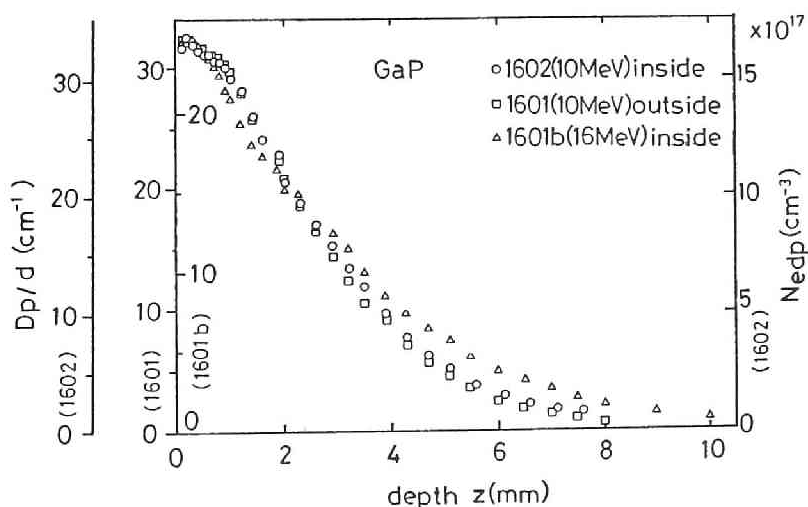


Fig. 7.17 矩形ビーム照射した GaP における光学濃度あるいは損傷濃度の軸上深さ分布。

入射面 ($z=0$) で規格化できるように D_p/d 軸の目盛を調整してある。 $N_{\text{edp}}(z)(D_p(z)/d)$ を以後, “ 損傷 (光学) 濃度の軸上深さ分布 ” と呼ぶ。

入射エネルギーが $10 \leq E_0 \leq 16 \text{ MeV}$ のような範囲では $N_{\text{edp}}(z)$ は, 後で述べるように “ 損傷量の深さ分布 ” がある深さで極大を示す振舞とは明らかに異なっている。 $E_0 = 16 \text{ MeV}$ に対する試料 1601b の $N_{\text{edp}}(z)$ は $E_0 = 10 \text{ MeV}$ に対する試料 1602 に比べて多少深くまで延びている。この差は進行電子線のエネルギースペクトル³¹⁻³³⁾と浸入深さ³⁴⁾に依存するものである。Tabata³⁴⁾は電子線の外挿飛程 $r_{\text{ex}} (\text{g/cm}^2)$ に対する一般的半実験式を次のように与えている。

$$r_{\text{ex}} = a_1 [(1/a_2) \ln(1 + a_2 \tau_e) - a_3 \tau_e / (1 + a_4 \tau_e^{a_5})] . \quad (7.23)$$

ここで $a_i (i=1 \sim 5)$ は標的 material の原子番号 Z と原子量 A に依存する定数で, $\tau_e = E_0 / 0.511$ である。GaP に対する r_{ex} の値は実効値 $Z_{\text{ef}} = 26.8$ および $A_{\text{ef}} = 57.09$ を用いて計算することができ, $E_0 = 10 \text{ MeV}$ に対して 18.73 mm , $E_0 = 16 \text{ MeV}$ に対しては 29.83 mm を式 (7.23) から得た。

$N_{\text{edp}}(z)$ に対しては直線領域がないので外挿飛程のような直線領域の延長を使った定義は難しい。その替りによく似た深さに相当する “ $1/10$ 深さ ” R_{cd} を定義する。すなわち, $N_{\text{edp}}(z)$ 曲線で N_{edp} の値が入射面での最大値の $1/10$ に減衰する深さを R_{cd} とする。Fig.7.17 の $N_{\text{edp}}(z)$ 曲線から R_{cd} の値を決めると, 内側試料について, $E_0 = 10 \text{ MeV}$ で 5.95 mm , $E_0 = 16 \text{ MeV}$ では 7.1 mm を得た。このようにして得られた r_{ex} と R_{cd} の

Table 7-2 Values of parameters relating depth distributions of electrons and damages for the inside-samples irradiated at 10 and 16 MeV.

sample number	E_0 (MeV)	r_{ex} (mm)	r_{ed} (mm)	r_p (mm)	R_{cd} (mm)	R_{td} (mm)	R_{GP} (mm)	ΔR_{GP} (mm)
1602	10	18.73	11.9	4.8	5.95	9.1	2.6	3.3
1601b	16	29.83	18.7	8.0	7.1	11.4	3.2	5.0
ratio *	0.625	0.63	0.64	0.60	0.84	0.80	0.81	0.66

* The ratios are defined as parameters(10 MeV)/parameters(16 MeV).

値をTable 7-2 に示す。 R_{cd} / r_{ex} の比の値は $E_0 = 10\text{MeV}$ で0.32, $E_0 = 16\text{MeV}$ では0.24であるから, $N_{edp}(z)$ の上で定義した“深さ”は外挿飛程に比べると極めて浅いことがわかる。

外側試料1601 (10MeV) の $N_{edp}(z)$ は内側試料1602 (10MeV) に比べると若干速く減少しているが, これも“エスケープ効果”の影響である。

ビームの中心軸から逸れた種々の位置 x で z 軸に平行に掃引して測定した D/d あるいは N_{ed} の軸外深さ分布をFig.7.18 に示す。 $x=0$ の曲線は $N_{edp}(z)$ に相当する。 x が大き

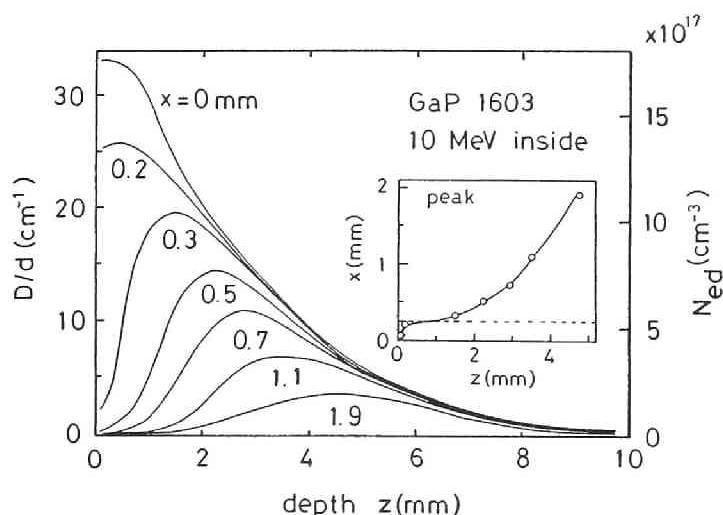


Fig.7.18 10MeVの矩形ビーム照射による試料1603の D/d あるいは N_{ed} の軸外深さ分布。曲線に施した数値はビーム軸からの距離 $x(\text{mm})$ を示す。挿入図はピーク座標 (x, z) をプロットした図で、破線はスリット端を表す。

なる, すなわち中心軸から離れるほど全体に N_{ed} が小さくなり, 特に入射面近傍での減少が激しい。 $x=0.2$ と 0.3 mm との間で入射面近傍の N_{ed} が急激に低下するのは, スリットの端 0.25 mm を越えるからである。 $x \geq 0.3\text{ mm}$ での各曲線が深くなるに従って増大し始めるのはスリットの外側に広がった損傷の横拡がりが原因である。これらの曲線がピークを示した後減少するのは損傷濃度が全体に低下するためである。挿入図はこのピーク位置 (x, z) をプロットしたものである。

以上のような損傷と電子線の各種の深さ分布に対する記号および名称とその“深さ”の定義をTable 7-3にまとめた。

Table 7-3 Symbols and designations for the depth distributions of damage and electrons, and definitions for their "depths".

Symbol	Designation	Symbol	Definition
$N_{edp}(z)$	損傷濃度の軸上深さ分布	R_{cd}	1/10 深さ
$N_{edx}(z)$	損傷濃度の軸外深さ分布	—	—
$N_{td}(z)$	損傷量の深さ分布	R_{td}	1/10 深さ
		R_{Gp}	ピーク深さ
		ΔR_{Gp}	標準偏差
$I_e(z)$	エネルギー損失深さ分布	r_{ed}	1/10 深さ
		r_p	ピーク深さ
$\xi_d(z)$	電子線透過分布	r_{ex}	外挿飛程

7.8.2 損傷量の深さ分布 $N_{td}(z)$

種々の深さにおける損傷濃度の横方向分布 $N_{edz}(x)$ を x 方向に積分すれば、その深さにおける全損傷量 N_{td} を求めることができ、これを z に対してプロットすると“損傷量の深さ分布” $N_{td}(z)$ を得ることができる。すなわち

$$N_{td}(z) \equiv \int N_{edz}(x) dx, \quad (7.24)$$

と表される。

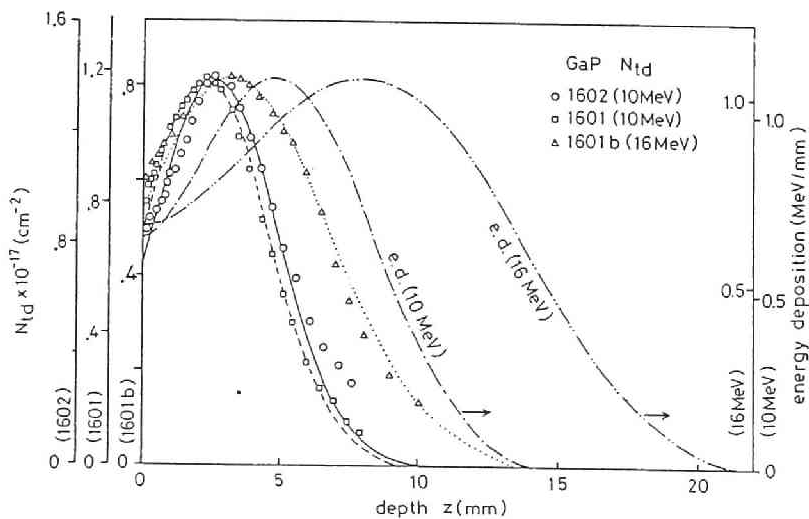


Fig.7.19 矩形ビーム照射した3種の試料の損傷量の深さ分布 $N_{td}(z)$ およびそれらにフィットしたガウス曲線。一点鎖線と二点鎖線は電子線のエネルギー損失分布曲線 $I_e(z)$ を表す。

Fig.7.19 は矩形ビーム照射した3種の試料に対する $N_{td}(z)$ を表す。これらのプロットは比較のためにピーク値で規格化できるように、スケールを調節してある。3種のプロットが明らかにある深さでピークを示し、それは $N_{edp}(z)$ の分布とは顕著に異なっている。それぞれのピークは試料1601,1602および1601bに対して、 $z = 2.3, 2.6$ および 3.2 mm に位置している。試料1601と1602との間でのピーク位置の違いは“エスケープ効果”に原因している。

試料1601bと1602との間のピーク位置と分布の形の違いは明らかに入射エネルギーに起因している。16MeV電子線は10MeV電子線に比べて深くまで試料中に浸入し、そのために試料1601bの損傷分布が深くまで広がっている。

損傷量の深さ分布に対してもその“深さ”を“1/10 深さ”で定義し、記号を R_{td} とする。 $E_0 = 10$ および 16 MeV に対する $N_{td}(z)$ 曲線を滑らかに外挿して、 R_{td} の値を求めると、Table 7-2 に示したようにそれぞれ 9.1 および 11.4 mm であった。比 R_{td}/r_{ex} の値を求めると、 $E_0 = 10\text{ MeV}$ に対して 0.49 、 16 MeV に対しては 0.38 であった。これらの値は R_{cd}/r_{ex} に比べるとかなり大きい。このことは、 $N_{td}(z)$ の方が $N_{edp}(z)$ より深い位置に分布しているということを意味している。入射面近傍での損傷の横方向分布 $N_{edz}(x)$ は非常に幅が狭く、深い領域での $N_{edz}(x)$ が大きく横に広がっているということによって $N_{edp}(z)$ は z の増加と共に速く減衰するが、 $N_{td}(z)$ はそのような横方向分布を積分しているので、それほど速く減衰しないということが理由である。

実験によって得た $N_{td}(z)$ 分布は3種の試料に対してFig.7.19 に示したように良くガウス分布で近似できる。それぞれの分布に対して、このガウス関数は次のように表せる。

$$\left. \begin{aligned} N_{td}(z) &= 0.907 \times 10^{17} \exp \left\{ -\frac{(z - 2.3)^2}{3.2^2} \right\}, \quad (1601), \\ N_{td}(z) &= 1.19 \times 10^{17} \exp \left\{ -\frac{(z - 2.6)^2}{3.3^2} \right\}, \quad (1602), \\ N_{td}(z) &= 0.619 \times 10^{17} \exp \left\{ -\frac{(z - 3.2)^2}{5.0^2} \right\}, \quad (1601b). \end{aligned} \right\} \quad (7.25)$$

ここで z の単位は mm であり、 N_{td} の単位は cm^{-2} である。

イオン打込みによって注入したイオンの固体中での深さ分布はLSS理論³⁵⁾で計算され、基本的にイオンの深さ分布がガウス型であると仮定されている。^{14,15)}このような振舞は非晶質標的材料に対してGibbons³⁶⁾によって確認されているが、一方、イオン照射時に導入される損傷の深さ分布は非対称で、ガウス型からは大きく逸脱すると報告されている。¹⁶⁾しかし、本実験によると、イオン照射による損傷と違ってMeV電子線によって導入される損傷量の深さ分布がガウス型で近似できることが判明した。 $N_{td}(z)$ にフィットしたガウス分布のピーク深さ(平均射影深さ) R_{Gp} と標準偏差 ΔR_{Gp} は式(7.25)からわかるように、試料1601で2.3と3.2mm、1602で2.6と3.3mmそれに1601bでは3.2と5.0mmであった。これらの値は試料1602と1601bに対してTable7-2に示した。試料1601に対する ΔR_{Gp} の値が試料1602より小さいのは“エスケープ効果”のためである。 $E_0=16\text{MeV}$ (1601b)に対する ΔR_{Gp} の値は $E_0=10\text{MeV}$ (1602)よりも約50%大きい。

高エネルギー(MeV)電子線の照射によって導入される損傷量の深さ分布の結果がある深さでピークを示すという振舞は注目すべきである。イオン(keV~MeV)の照射によって導入される半導体中の損傷の深さ分布が上述したようにピークを現すのは一般的であるが、¹⁴⁻²⁰⁾筆者の知る限り、高エネルギー電子線の照射によって半導体中に導入される損傷の深さ分布がある深さでピークを示すという報告はこれまでにない。すなわち、すべての文献では、高エネルギー電子線(keV~MeV)によってシリコン(Si)中に導入される損傷の深さ分布が入射面で最大を示し、深さと共に入射面から単調に減衰すると報告されている。^{7-10,13)}このような差異に対する原因として以下のようなことが考えられる。

1) 本実験における半導体材料としてはGaPを用いているが、他の文献ではすべてSiを用いている。しかしこの差異は大まかな損傷分布(ピークを示すか否か)を議論する限りは問題にならないであろう。

2) 本実験においては矩形の電子ビームを照射したが、他の文献における実験では電子線を一様に照射している。しかし、不飽和条件下では一様照射の条件はビーム状照射の単純な線型結合によって達せられるので、この差異は無視してよい。もっとも、本実験においても不飽和の条件を越えて、もし試料が線型な $N_{ed}-\phi$ 領域を越える照射量で照射されたなら、損傷が入射面近傍から飽和し始めるので、深さと共に損傷量が徐々に減少する可能性がある。したがって他の文献において照射量が飽和領域に入っていたとすれば入射面からの単調減少の原因がここにあるとも考えられる。よって損傷の空間分布を議論する

ときにはいつも照射量が $N_{ed}-\phi$ の線型領域に入っていることをチェックしなければならない。さもないと、本実験においても、損傷分布は照射量に応じて様々な結果を示し、一般的な比較と議論はできない。

3) 文献 10 を除く他の文献^{7-9,13)}ではkeV 電子線を用いているので、損傷量のピーク位置が入射面まで移動しているとも考えられる。本実験における $E_0=10\text{MeV}$ に対するピーク位置が16 MeV よりも浅いという事実を考慮すれば、このことは可能性がありそうである。本実験のような高エネルギー電子線に対する報告が他にないので、入射エネルギーに関する比較検討は充分にはできず、 $E_0<10\text{MeV}$ に対する実験結果を待たねばならない。

4) 他の文献において、損傷量の深さ分布を求める手法として電氣的測定を用いているが、この場合には直接測定量から損傷量に換算するのに非常に複雑な仮定を取り入れている。このような仮定は必ずしも正しい結果に導くとは限らない。

5) 本実験においては予期しないアニール効果が起こっていることも考えられる。入射面近傍の領域では比較的高い入射電子線密度で照射されたために、そこではかなり昇温したとも考えられ、形成された損傷が一部アニールされている可能性がある。また電子線をコリメートするための重金属スリットも照射されているので流水冷却効果が不十分なために昇温し、その熱が薄い断熱性のカプトンフィルムを通して試料に達し、特に入射面近傍の温度上昇をもたらすことによってそこでの損傷形成効率が低下していることも考えられる。

6) 本実験において、入射面近傍の高損傷濃度領域から照射中に欠陥が深い低損傷濃度領域へと拡散していることも考えられる。電子線の進行領域（照射領域）では照射誘起拡散効果³⁷⁻⁴²⁾のために欠陥は拡散し易いが、電子線の非進行領域（非照射領域）との境界を越えて欠陥が横方向に拡散することは比較的困難である。そこで照射領域が拡散のチャンネルの役目を果し、入射面近傍で形成された欠陥がこのチャンネルを通して深い領域へ異常に拡散して行くことが考えられる。

7.8.3 損傷量の深さ分布と電子線のエネルギー損失分布

損傷量の深さ分布 $N_{td}(z)$ は電子線のエネルギー損失の深さ分布と強く関係すると思われるので、GaP 中でのエネルギー損失分布を計算して両者を比較してみる。高エネルギー電子線の固体中のエネルギー損失に関する計算にはTabata and Ito⁴³⁾によるアルゴリズムを使用する。

深さが z と $z+dz$ との間で損失する入射電子線当りのエネルギーを $I_e(z) dz$ とすると、

$I_e(z)$ は深さが z より大きい領域で損失する入射電子線当りのエネルギーを微分したものに負号を施すことによって表される。

$$I_e(z) dz = -\frac{d}{dz} [\xi_d(z) T_d(z)] dz. \quad (7.26)$$

ここで $\xi_d(z)$ は 深さ $\geq z$ で停止する電子線の数に比であり、数透過係数に相当する。 $T_d(z)$ は 深さ $\geq z$ で停止する電子線の数に対する同じ領域で損失する全運動量エネルギーの比であり、深さ z を透過する電子線 1 箇当たりが保有する残留平均エネルギーに相当する。 $T_d(z)$ に対する表式は、式 (7.23) に示した外挿飛程 r_{ex} 対入射エネルギー E_0 の関係式の逆関数によって与えられる。入射電子線の後方散乱や制動放射によるエネルギー損失は $I_e(z)$ の計算において初めから除外した。 $I_e(z)$ の単位は MeV/mm としたので、 $I_e(z)$ は単位 1 mm 当りに深さ z で損失する電子線のエネルギーを表している。

以上のような計算によって求めた $E_0 = 10$ および 16 MeV に対する GaP 中でのエネルギー損失分布曲線 $I_e(z)$ を Fig.7.19 に示す。右側の縦軸はこれら 2 つの曲線が $N_{td}(z)$ 曲線を含めてピーク値で規格化できるように適当に調節してある。 $I_e(z)$ 曲線のピーク位置 r_p は $E_0 = 10$ MeV に対して 4.8 mm, 16 MeV に対しては 8.0 mm であり、 $I_e(z)$ 曲線の "1/10 深さ" r_{ed} は 10 MeV に対して 11.9 mm, 16 MeV に対しては 18.7 mm であった。これらの数値を Table 7-2 に記載しておいた。

分布曲線 $N_{td}(z)$ と $I_e(z)$ とは形そのものは非常に良く似ているが、 $N_{td}(z)$ 分布が $I_e(z)$ に比べてかなり浅い領域に位置している実験事実は注目に値する。この結果は、イオン照射による損傷の深さ分布がイオンのエネルギー損失分布とほとんど一致するという結果^{17,44)} とは顕著に異なっている。 R_{cp}/r_p の比の値は $E_0 = 10$ MeV で 0.54, 16 MeV では 0.40 であり、 R_{td}/r_{ed} の比の値は $E_0 = 10$ MeV で 0.76, 16 MeV では 0.61 である。つまり損傷分布のピーク位置はエネルギー損失分布のピーク位置のほぼ 1/2 の深さである。このような結果に対する理由は次のように考えられる。

固体中に入射した単一エネルギーの電子線のある深さでのエネルギー分布は実際には対称的⁴⁵⁾ではなく、そのスペクトルは低エネルギー側に裾分布^{46,47)}を持っている。水に対する E_{pp} ⁴⁸⁾ の実験によると、電子線が水中深く進むに従って低エネルギーの裾分布の比率が増大する。またこのような電子線のエネルギースペクトルにおける低エネルギーの裾分布の中には 2 次電子の成分も多少含まれている。⁴⁷⁾ このような低エネルギー電子線の個々の運

動エネルギーは小さくとも、その数が十分に多ければ深い領域でそのような電子線によって損失される合計のエネルギー成分は十分に大きいはずであり、 $I_e(z)$ の中にそれが含まれている。一方、電子線によって深さ z で形成される欠陥の数は¹³⁾

$$N_d(E_0, z) = \int_{E_d}^{E_0} \eta(E_B) F_e(E_0, E_B, z) dE_B,$$

のように記述できる。ここで $\eta(E_B)$ は物質中での電子線のエネルギー E_B に対する欠陥形成率、 $F_e(E_0, E_B, z)$ は深さ z における電子線のエネルギースペクトル、 E_d は原子変位のしきい値エネルギーである。この式からわかるように、欠陥形成に有効な電子線はそのエネルギー E_B が E_d 以上であるものに限られるということである。したがって、上述した低エネルギーの裾分布に相当するような電子線($E_B < E_d$)は、エネルギー損失には充分寄与したとしても、欠陥の形成には寄与できないので、 $I_e(z)$ は深くまで広がっても $N_{td}(z)$ はそれと同じようには広がらないといえる。

Table 7-2 には種々のパラメータの $E_0 = 10 \text{ MeV}$ 対 $E_0 = 16 \text{ MeV}$ の比の値を示してある。電子線分布に関するパラメータ(r_{ex} , r_{ed} , r_p)の比の値はどれも入射エネルギー E_0 の比の値 0.625 に近いが、損傷分布に関するパラメータ(R_{cd} , R_{td} , R_{Gp})は ΔR_{Gp} を除いて、その比の値がほぼ 0.8 付近に分布している。すなわち、電子線に関する分布の深さはほぼ入射エネルギーに線型に依存するが、損傷の分布に関する深さは入射エネルギーに線型ではなくサブリニアに関係する。

7.8.4 損傷導入率の深さ分布

入射電子線の数 ϕ (el./cm²)と損傷量の深さ分布 $N_{td}(z)$ (cm⁻²)がわかったので、損傷導入率の深さ分布 $\eta_{td}(z)$ を、深さ z において、 y および z 方向の単位長さ(1cm)当りに導入される入射電子線当りの損傷の数、として次のように定義できる。

$$\eta_{td}(z) = \frac{N_{td}(z)}{\phi_s} \quad [\text{cm}^{-2}], \quad (7.27)$$

ここで s は試料の照射面積で、 N_{td} の算出において y 方向を単位長さ(1cm)に規格化してある。

$E_0 = 10$ および 16 MeV に対する $\eta_{td}(z)$ を比較するとき、横軸として z の替りに試料

中における電子線の平均エネルギー $\overline{E_B}$ をとってみる。深さ z での平均エネルギー $\overline{E_B}(z)$ の値はFig.7.19 に示した $I_e(z)$ 曲線から次のように求めることができる。

$$\overline{E_B}(z) = \int_z^\infty I_e(z) dz .$$

GaP 中での $\overline{E_B} - z$ 曲線を $E_0 = 10$ および 16 MeV に対してFig.7.20 に示す。 η_{td} の分布は試料 1602 と 1601b に対して、入射エネルギーで規格化した平均エネルギー $\overline{E_B}(z) / E_0$ の関数としてFig.7.21 に示す。曲線 $\eta_{td}(\overline{E_B} / E_0)$ がいずれのエネルギー ($E_0 = 10$ MeV

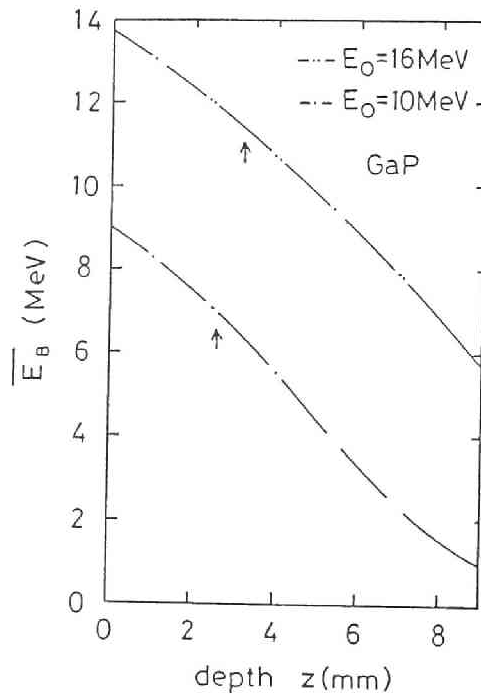


Fig.7.20 GaP 中での進行電子線の平均エネルギー $\overline{E_B}$ 対 z の曲線。矢印は $N_{td}(z)$ 曲線のピーク位置を示す。 $z = 0$ での $\overline{E_B}$ の値は $E_0 = 10$ MeV で $\overline{E_B} = 9.0$ MeV, $E_0 = 16$ MeV では $\overline{E_B} = 13.7$ MeV である。これらの値が入射エネルギーより小さいのは、後方散乱と制動放射によるエネルギー損失に基づいている。

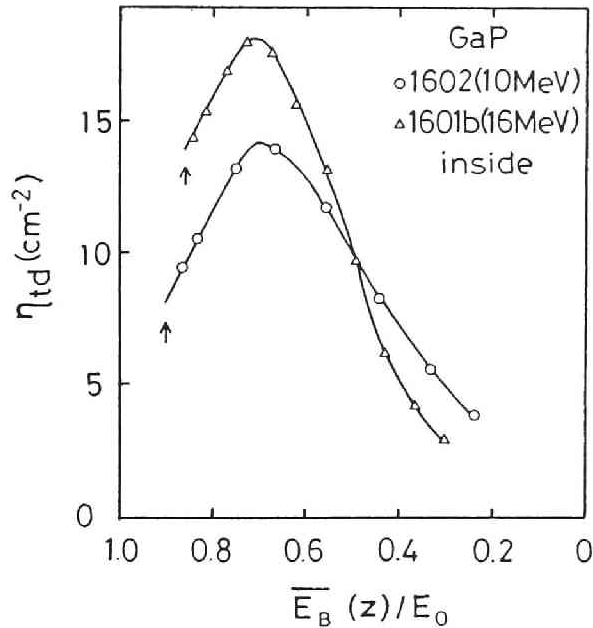


Fig. 7.21 試料1602と1601bに対する η_{td} の $\overline{E}_B(z)/E_0$ に対するプロット。プロットは矢印で示したように $\overline{E}_B(z)/E_0 = 0.9$ と 0.86 から始まっている。

と16MeV)に対しても、 $\overline{E}_B(z)/E_0 = 0.7$ でピークを示すという振舞に留意すべきである。このような実験結果を直接簡明に説明することは現在できないが、少なくとも損傷導入率の最大が電子線のある絶対エネルギーのところで起るのではなく、入射エネルギーの70%に低下したエネルギーのところで起るということをFig.7.21の結果が示している。このような事実が成立する入射エネルギー範囲を決定するためには E_0 が10~16 MeVの範囲外でもっと多くの E_0 に対して実験を重ねる必要があろう。

7.9 素子分離技術としての検討

高エネルギー電子ビーム照射によって導入した損傷を発光ダイオードなどの素子分離に応用する可能性を検討する。

損傷領域の抵抗率は照射量と共に増大するので、電気的分離に関しては照射量だけの問題で解決がつく。

損傷領域の可視域での透過率は照射量と共に減少し、吸収係数が増大する。これらの変

化は吸収端に近い程大きく、 $\phi = 3 \times 10^{17} \text{el./cm}^2$ で T_f は 3 桁落ち、 α は 2 桁程増大する。透過率も照射量に依存するので、光クロストーク²⁾の問題解決は照射量で済む。超高圧電子顕微鏡で電子ビームを絞り込めば 10^{19}el./cm^2 の照射は容易である。

精度の高い微細加工を行うためにはダイオードチップ内での損傷の空間分布が重要となってくる。10 MeV の電子線を使えば損傷は深さ数 mm までは充分に導入できるので、通常の $300 \mu\text{m}$ 前後の厚さのチップなら表面から裏面に至るまで完全に損傷で貫通できる。電子線のエネルギーとしてはもっと低くても良いので、通常の超高圧電子顕微鏡 (1~3 MeV) が利用できる可能性がある。

微細加工を考える上で特に重要な要素は損傷の横拡がりである。10 MeV の電子ビームを完全な 0.5mm 幅の矩形ビームにコリメートできたとすると、スリットの端からの損傷の横拡がり深さは $300 \mu\text{m}$ で約 $43 \mu\text{m}$ 、深さが $100 \mu\text{m}$ では $15 \mu\text{m}$ 程度と見積られる。電子線のエネルギーを上げればより細かい分離幅を得るが、エネルギーを下げれば逆に幅は広がる。このような 10 MeV 付近でのエネルギーと損傷の幅の関係は逆線型よりも弱い。

素子分離を考えるときには深い領域はあまり重要ではなく、入射面近傍のせいぜい深さ 1mm 以内の熱的現象を考慮すれば充分である。損傷を導入した試料をアニールすると、損傷量は 100°C ではほとんど変化せず、 150°C 付近で減少し始め、 300°C ではほぼ 70 % 回復した。このとき、損傷の分布の形は基本的に変化しない。よって 100°C 以内の環境下では分離層に及ぼす熱的效果は無視できる。むしろ散乱電子線によって導入された裾部分の損傷が回復され、分離はよりシャープになる。素子を 300°C のような高温で使用することは稀であるが、たとえ通電によって素子温度がこのような高温になったとしても 30 % 程度の損傷量が残存するので、照射時に過剰の損傷を導入しておけばこのような回復は致命的な問題にはならないと思われる。

抵抗率の回復は 100°C で約 20 %、 300°C では約 75 % 進む。もっともこの回復効果も照射量に依存する。ドナー濃度を十分に越える補償欠陥を導入しておくと、 300°C アニールでも損傷は光学濃度で見積ると 30 % 残存しているので、その 30 % の残留損傷で全キャリアがなお補償されているだけの初期補償欠陥量であれば抵抗率はほとんど回復しないことになる。この予想は、今後もっと高い照射量で照射した試料の“付加的吸収バンド”とキャリア濃度および抵抗率のアニール効果を調べて確認する計画である。

以上議論したように高抵抗で高吸収層を電子ビームによって導入し、要素間を小さく分

離することは可能と思われる。ただ懸念されることは、損傷領域から欠陥が活性層へと拡散し、素子劣化を促進するような現象が起るかも知れない。このようなことは今後に残された課題である。

7. 10 ま と め

発光ダイオードの2次元素子の分離技術の基礎的な研究を目的として、高エネルギー電子ビームを照射したGaP結晶における損傷の空間分布を初めて明らかにした。内容を分類して以下に結果を列挙する。

基礎的事項

1) 照射は主に2通りについて行った。一様照射は照射したGaPの光学的性質を明らかにするためである。電子線による損傷の分布を調べるためには矩形の電子ビームを照射した。

2) GaPに電子線(10MeV)を一様に照射すると損傷が導入されるので、透過率が減少し、 $\phi = 3 \times 10^{17} \text{el./cm}^2$ で T_r は3桁落ちる。“ギャップ以下の吸収”領域の α_0 は $h\nu$ に対して指数関数的に振舞う。“規格化2eV光光学濃度” $D_{2.0}/d$ は ϕ に比例し、 $D_{2.0}/d = 1.06 \times 10^{-16} \phi$ を得、“規格化白色光光学濃度” D/d も ϕ に比例し、 $D/d = 1.42 \times 10^{-16} \phi$ と表された。

3) 照射前後の α_t バンドとその解析によって電子除去率 R_e を得、SをドープしたGaPでは $R_e = 7.6 \text{ cm}^{-1}/\text{el.}(10\text{MeV})$ であった。導入される損傷濃度を全電子補償損傷濃度 N_{ed} で代表することとし、 $N_{ed} = R_e \phi$ の定義によって N_{ed} を決めた。以上のような関係式を用いて、損傷濃度と光学濃度を結び付ける重要な式として、

$$\begin{aligned} N_{ed} &= 7.2 \times 10^{16} D_{2.0}/d, & [\text{cm}^{-3}], \\ N_{ed} &= 5.4 \times 10^{16} D/d, & [\text{cm}^{-3}], \end{aligned}$$

を得た。

4) 0.5mm幅のスリットを通過した電子線強度分布 $J(x)$ をカプトンフィルムの光学濃度分布をマイクロデンシトメータで測定して調べた。 $J(x)$ は若干裾拡がりを持った矩形形状であった。

5) 矩形ビーム照射したGaP試料の $D_{2.0}(x)/d$ 分布と $D(x)/d$ 分布を調べた結果、

分布の形が一致したので、白色光光学濃度分布が正確に損傷濃度分布を表すことが確認できた。

6) 矩形ビーム照射したGaPの2次元光学濃度分布 $D(x, z)/d$ およびその等濃度分布曲線を求め、損傷分布の2次元的な全体像を把握し、入射エネルギーの効果および照射時の試料配置の効果を議論した。

横方向分布

1) 矩形ビーム照射したGaPの損傷の横方向分布 $N_{edz}(x)$ を明らかにした。入射面近傍では $N_{edz}(x)$ は非常にシャープであるが、深くなるに従って横方向に拡がりを増し、その分布は $N_G(x) = N_{edp} \exp(-x^2/\Delta p^2)$ のようにほぼガウス型で近似できた。

2) 損傷の横拡がり Δp の深さ分布を定量化した結果、入射面近傍では入射電子のビーム拡がりに等しく、深くなるに従って増大した。

3) $E_0 = 16\text{MeV}$ の場合は 10MeV に比べて Δp が小さい。

4) 電子線の試料側面からの“エスケープ効果”を明らかにした。

深さ分布

1) 矩形ビーム照射したGaPの損傷の深さ分布を明らかにした。ビーム中心軸上の深さ分布 $N_{edp}(z)$ は入射面からはほぼ単調に減衰し、 16MeV では 10MeV に比べて深くまで拡がる。この分布の“深さ” R_{cd} は電子の外挿飛程 r_{ex} に比べるとかなり浅く、 $20 \sim 30\%$ 程度である。

2) 種々の深さにおける横方向分布曲線 $N_{edz}(x)$ を積分して求めた“損傷量の深さ分布” $N_{td}(z)$ はある深さ R_{Gp} でピークを示すガウス型 $N_{td}(z) = N_{tdp} \exp\{-(z - R_{Gp})^2/\Delta R_{Gp}^2\}$ で近似できることがわかった。 16MeV では 10MeV に比べて R_{Gp} はより深く、 ΔR_{Gp} もより大きい。 $N_{td}(z)$ の“深さ” R_{td} も r_{ex} よりかなり浅く、 $40 \sim 50\%$ 程度である。

3) GaPに入射した電子線のエネルギー損失分布 $I_e(z)$ を計算によって求め、 $N_{td}(z)$ と比較した。 $I_e(z)$ 曲線は $N_{td}(z)$ 曲線と形は良く似ているが、 $N_{td}(z)$ の位置に比べて随分深く分布する。つまり、損傷は電子線のエネルギー損失分布よりもかなり浅く分布することがわかった。 R_{Gp} を $I_e(z)$ 曲線のピーク深さ r_p と比較すると $40 \sim 54\%$ 程度の位置である。また R_{td} を $I_e(z)$ 曲線の“深さ” r_{ed} と比較すると $60 \sim 76\%$ の位置である。

4) 損傷の深さが電子線に比べると小さい原因は、電子線のエネルギー散逸にあり、エネルギーの低下した電子線の欠陥形成効率が低下することに起因している。 $N_{td}(z)$ があ

る深さでピークを現す結果は新しい実験事実であり，その原因について種々議論した。

5) 損傷導入率の深さ分布 $\eta_{td}(z)$ は電子線のエネルギーが入射エネルギーの 70 % に低下した深さでピークを現し，16 MeV では 10 MeV に比べてそのピーク値は約 1.3 倍大きい。

以上のような実験結果を基に，素子分離技術としての応用の可能性について種々検討した。

このような研究成果は単に素子分離技術としての応用のみにとどまらず，原子炉周辺や宇宙船などで使用される半導体素子の劣化の究明，あるいは放射線と物質との相互作用をより深く理解するための基礎的な放射線物性の面においても重要と考えられる。

第 7 章の参考文献

1. J.C.Dyment, L.A.D' Asaro, J.C.North, B.I. Miller and J.E.Ripper : Proc. IEEE **60** (1972) 726.
2. E.F.Krimmel, A.G.K.Lutsch, L. Hoffman and C.Weyrich : J.Appl. Phys. **55** (1984) 1617.
3. A.G.Foyt, W.T.Lindley, C.M.Wolfe and J.P.Donnely : Solid-State Electron. **12** (1969) 209.
4. S.M.Spitzer and J.C.North : J.Appl. Phys. **44** (1973) 214.
5. T.Endo, Y.Hasimoto, Y.Nakanishi and T.Wada : Rad. Effects **84** (1985) 69.
6. T.Endo, A.Sadaki, K.Sawa and T.Wada : Rad. Effects **84** (1985) 89.
7. V.S.Vavilov, V.M.Patskevich, B.Y.Yurkov and P.Y.Glazunov : Sov.Phys.-Solid State **2** (1961) 1301.
8. H.Flicker and J.J.Loferski : J.Appl. Phys. **34** (1963) 2146.
9. A.J.Hitchcock : J.Appl. Phys. **37** (1966) 2726.
10. K.Yasuda, H.Masuda, M.Takeda and T.Wada : Jpn.J.Appl.Phys. **16** (1977) 387.
11. T.Wada and S.Uemura : *Tech. Digest of Int. Electron Device Meet.*, Washington, D.C., 1977, p.486.

12. T.Wada and E.Matsumoto : *Proc. Int. Conf. Radiation Effects in Semiconductors, Oiso, 1980* (Inst. Phys. Conf. Ser. **59**, 1981) p.347.
13. P.R.C.Stevens : *J.Appl. Phys.* **39** (1968) 1561.
14. D.K.Brice : *Rad. Effects* **6** (1970) 77.
15. D.K.Brice : *Appl. Phys. Lett.* **16** (1970) 103.
16. Y.Akasaka and K.Horie : *J.Appl. Phys.* **44** (1973) 220.
17. K.L.Brower, F.L.Vook and J.A.Borders : *Appl. Phys. Lett.* **16** (1970) 108.
18. P.V.Pavlov, D.I.Tetel'baum, E.I.Zorin and V.I.Alekseev : *Sov. Phys.-Solid State* **8** (1967) 2141.
19. K.F.Heidemann and H.F.Kappert : *Proc. Int. Conf. Defects and Radiation Effects in Semiconductors, Nice, 1978* (Inst. Phys. Conf. Ser. **46**, 1979) p.492.
20. N.N.Gerasimenko : *Proc. Int. Conf. Defects and Radiation Effects in Semiconductors, Nice, 1978* (Inst. Phys. Conf. Ser. **46**, 1979) p.164.
21. T.Endo, Y.Nakanishi and T.Wada : *Jpn. J.Appl. Phys.* **21** (1982) 1619.
22. K.V.Vaidyanathan and L.A.K. Watt : *Rad. Effects* **10** (1971) 99.
23. L.W.Aukerman, P.W.Davis, R.D.Graft and T.S.Shilliday : *J.Appl. Phys.* **34** (1963) 3590.
24. V.C.Burkig, J.L.McNichols and W.S.Ginell : *J.Appl. Phys.* **40** (1969) 3268.
25. J.E.Davey, T.Pankey, P.R.Malmberg and W.H.Lucke : *Appl. Phys. Lett.* **17** (1970) 323.
26. S.H.Wemple, J.C.North and J.M.Dishman : *J.Appl. Phys.* **45** (1974) 1578.
27. R.Coates and E.W.J.Mitchell : *Proc. Int. Conf. Radiation Damage and Defects in Semiconductors, Reading, 1972* (Inst. Phys. Conf. Ser. **16**, 1973) p.96.
28. R.F.Konopleva and A.A.Yuferev : *Phys. Stat. Sol. (a)* **21** (1974) 49.
29. A.R.Gadzhiev, S.M.Ryvkin and I.S.Shlimak : *Zh.Eksp. Teor. Fiz. Pis.Red.* **15** (1972) 605, *JETP Lett.* **15** (1972) 428.
30. S.Okabe, T.Tabata and K.Tsumori : *Jpn. J.Appl. Phys.* **5** (1966) 68.
31. D.Liljequist : *J. Phys. D : Appl. Phys.* **11** (1978) 839.
32. H.Sugiyama : *Bul. Electrotech. Lab.* **34** (1970) 577.

33. H.Sugiyama : Report Electrotech. Lab. **724** (1972) 31.
34. T.Tabata, R.Ito and S.Okabe : Nucl. Instr. Meth. **103** (1972) 85.
35. J.Lindhard, M.Scharff and H.E.Schiott : Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. **33** (1963) 14.
36. J.F.Gibbons : Proc. IEEE **56** (1968) 295.
37. D.Mathiot and J.C.Pfister : *Proc. Int. Conf. Defects in Semiconductors, Amsterdam, 1982* (North- Holland, Amsterdam, 1983) p.95.
38. U.Gösele, W.Frank and A.Seeger : *Proc. Int. Conf. Defects and Radiation Effects in Semiconductors, Nice, 1978* (Inst. Phys. Conf. Ser. **46**, 1979) p.538.
39. J.C.Bourgoin and J.W.Corbett : *Proc. Int. Conf. Lattice Defects in Semiconductors, Freiburg, 1974* (Inst. Phys. Conf. Ser. **23**, 1975) p.149.
40. P.J.Dean and W.J.Choyke : Adv. Phys. **26** (1977) 1.
41. L.C.Kimerling : Solid-State Electron. **21** (1978) 1391.
42. D.V.Lang and L.C.Kimerling : Appl. Phys. Lett. **28** (1976) 248.
43. T.Tabata and R.Ito : Nucl. Sci. Eng. **53** (1974) 226.
44. H.J.Stein, F.L.Vook and J.A.Borders : Appl. Phys. Lett. **16** (1970) 106.
45. N.Bohr : Phil. Mag. **30** (1915) 581.
46. L.Landau : Phys. USSR **8** (1944) 201.
47. J.S.Laughlin : *Radiation Dosimetry*. ed. F.H.Attix and E.Tochilin, Vol. **3** (Academic, New York, 1969) p.128.
48. E.R.Epp, H.Weiss and J.Heslin : *Proc. 11th Int. Cong. Pariol., 1965, Rome*, p.324.

第8章 結 論

本論文では半導体 GaP の新しい応用上の可能性を探りつつ、GaP の基礎的性質に及ぼす温度効果と不純物ドーピング効果を踏まえた上で、電子線照射効果を明らかにした。

初めに低ドナー濃度 GaP の光学的性質の不純物に影響されない真性的な温度依存性を明らかにした。その結果を高ドーピング GaP の結果と比較して、不純物ドーピングがもたらすバンド端の“広がり”を定量化した。次に、電子線照射した GaP の電氣的・光学的性質の変化を不純物ドーピング効果と比較して、照射効果がバンド端変形に及ぼす影響の大きさを評価し、その機構を論じた。最後に照射による光学的性質の変化を利用して、GaP における電子ビーム照射損傷の空間分布を明らかにし、素子分離技術への応用を検討した。

本研究で得た主な成果を、工学に対して寄与する点にも触れながら、各章ごとに列挙すると以下のようなものである。

（第2章） GaP 結晶の光学的性質とバンド構造—温度依存性

低ドナー濃度 n 形 GaP の“付加的吸収バンド”の遷移機構を説明し、伝導帯の X_1 から X_3^* への電子遷移による“ X_1-X_3 吸収バンド”とドナーから X_3 への電子遷移による“D- X_3 吸収バンド”の分離について述べた。分離した“ X_1-X_3 吸収バンド”に理論曲線をフィットさせることによって種々の温度で X_1-X_3 バンド間のしきい値エネルギー δ と有効質量比 m_2^*/m_1^* を求めた。温度の上昇につれて δ は単調に減少し、 m_2^*/m_1^* は増大した。温度上昇に伴って、 X_3 バンドは X_1 バンドより速く価電子帯に近づき、 $E-k$ 空間でバンドが上方に曲る速さは X_1 バンドの方が大きい。

これらの温度変化は、格子の振動と膨張によるバンドの真性的な振舞によるものであり、不純物や照射欠陥を導入した試料における δ や m_2^*/m_1^* の異常な温度依存性を外因性のものであると判断する基準を与える。

（第3章） 不純物ドーピング GaP の光学的性質とバンド端の変形

ドナー濃度 N_D の増加につれて、GaP の 300 K での光学ギャップ E_{g10} は $N_D^{1/3}$ に従っ

* 伝導帯の第一極小点 X_1 と第二極小点 X_3

て縮み、 $X_1 - X_3$ しきい値エネルギー δ が増大した。これらの変化は電子間相互作用や電子-ドナー間クーロン相互作用効果のために引き起された放物型バンド端の禁制帯中への移動に起因している。

高ドナー濃度試料の δ は温度の低下につれて、190 K以下で急激に増大した。 m_2^*/m_1^* は温度の低下につれて減少するが、低温領域ではその減少割合が N_D の大きな試料ほど異常に小さくなった。このような特異な温度依存性は、不純物によって導入された X_1 バンドの指数型裾状態に低温で電子が偏在するためであると説明できる。

放物型伝導帯と指数型裾状態の組み合わせモデルを用いて、電子統計によってこれらの状態における電子のエネルギー分布を計算した。その結果、電子は高温側では放物型状態に支配的に分布しているが、190 K以下の低温では裾状態に支配的に分布することが確認でき、 δ の異常な振舞が説明できたと共にこのようなモデルの妥当性も確認できた。この計算ではドナー濃度 $2.09 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ に対して指数型裾状態の深さは11 meVと見積られた。

（第4章） 照射された GaP 中の深い準位

LEC 成長の未照射GaPでは合計4種のDLTSピークが検出できた。それらの活性化エネルギーは B_1 (0.13 eV), B_2 (0.28), B_3 (0.38) および B_4 (0.43) であった。ノンドープ試料ではトラップ濃度がドナー濃度 N_D に対して線型に、Teをドープした試料では各トラップの総濃度が $N_D^{1/4}$ に従って増大した。

10 MeV の電子線照射後のGaPでは合計7種のDLTSピークを検出した。それらの活性化エネルギーは I_1 (0.16 eV), I_2 (0.26), I_3 (0.32), I_4 (0.38), I_5 (0.44), I_6 (0.71) および I_7 (0.62) であった。高濃度Teドープ試料では照射によって B_3 (I_4)レベルの濃度が減少した。これらの欠陥の平均的な総導入率は約 1.4 cm^{-1} であった。

DLTS信号の計算機シミュレーションについて記述し、実験ピークとシミュレーションピークを比較して欠陥の状態を考察した。

照射による抵抗率の増大によって、電気的分離層が得られる可能性を示した。

（第5章） 照射 GaP の光学的性質とバンド端の変形

10 MeV 電子線の照射によって“ギャップ以下の吸収”が増大した。中性子線照射

との類似性によって、電子線照射でも“乱れた領域”の導入が考えられる。吸収係数による損傷濃度の見積りについて述べ、アモルファス分比 F_a を定義した。

照射による吸収端パラメータの変化は、不純物ドーピング効果に比べて大きい。したがって損傷がポテンシャルゆらぎを増強することによって放物型バンド端が禁制帯中へ大きく移動し、深い裾状態がより深く広がると考えられる。光学ギャップの縮みは損傷濃度の $2/3$ 乗に従って増大した。

照射試料の深い準位と補償中心を考慮した電子統計によってキャリア除去率 (7.87 cm^{-1}) と電子除去率 (11.4 cm^{-1}) を定量化し、キャリア補償損傷濃度 N_{ed} や全電子補償損傷濃度 N_{ed} を定量化した。

照射 (N_{ed} の増加) によって $\delta(300)$ および $m_2^*/m_1^*(300)$ が増大した。 δ の増大は不純物ドーピングによるよりもかなり大きく、その原因はポテンシャルゆらぎの増強効果であろう。 m_2^*/m_1^* の増大は $m_1^*(300)$ の減少に帰着でき、その原因は電子がポテンシャルゆらぎの深い部分に存在することである。

照射試料の δ は低温で異常に増大した。これは強いポテンシャルゆらぎのために形成された深い裾状態に伝導帯電子が偏在する効果を反映している。ドーピング試料に比べると、この低温での δ の異常増大が極めて大きいので、荷電損傷や“乱れた領域”に基づくポテンシャルゆらぎは放物型バンドを移動するよりも深い裾状態を形成する方により大きな効果を及ぼす。温度の低下に伴う m_2^*/m_1^* の減少は低温域で鈍り、電子が深い裾状態に偏在する効果が顕著に現れた。

上述の結果をもとにして考えられる状態密度のモデルを用いた電子統計によると、深い裾状態の平均深さ 21 meV に対して、その平均密度は伝導帯の 33 % と評価できた。

(第6章) 照射された GaP のアニール効果

10 MeV 電子線を照射した GaP の電氣的・光学的性質のアニール効果を明らかにした。DLTS で求めたトラップ濃度と抵抗率は 150°C と 300°C 付近で大きく回復した。“ギャップ以下の吸収”によって求めた非回復率 f_b には 150°C と 400°C に回復ステージが見られ、 $\alpha_t(300)$ バンドによって求めた非回復率 f_x (あるいは n_c) には 300°C と 400°C に回復ステージが見られた。これらの内、 150°C と 300°C では

比較的単純な欠陥が回復し、400℃では複雑な損傷（“乱れた領域”を含む）が回復すると考えられる。

種々のパラメータの回復曲線には共通に現れるステージとそうでないものがあることがわかった。よって単一のパラメータで損傷の回復を断定的にとらえることは危険であり、異なる複数種の実験パラメータで回復特性を総合的に論じることが大事である。

照射によって変化した吸収端パラメータや δ および m_2^*/m_1^* はアニールと共に初めの値に近づくので、変形したバンド端（伝導帯端）は損傷の回復につれて初めの状態に近づくことが確認できた。

（第7章） 電子ビーム照射損傷の空間濃度分布

2次元表示素子の分離技術への応用を目的として、高エネルギー電子ビーム照射によってGaP結晶中に導入される損傷の空間濃度分布を明らかにした。

10MeVの電子線照射による“ギャップ以下の吸収”および“規格化白色光光学濃度” D/d の増大とキャリア除去率の値を結び付けて、導入損傷濃度 N_{ed} と D/d の重要な関係式 $N_{ed} = 5.4 \times 10^{16} D/d$ を得た。矩形状の電子ビーム照射した試料における N_{ed} の2次元分布が D/d をマイクロデンシトメータで測定することによって得られることを示した。損傷の横方向分布は深くなるほど拡がり、ガウス型で近似できた。その拡がり $\Delta_p(z)$ を定量化し、 Δ_p は10MeVより16MeVの方が小さいことを明確にした。

“損傷量の深さ分布” $N_{td}(z)$ がガウス型で近似できた。 N_{td} の“深さ” R_{td} は外挿飛程 r_{ex} や計算によって求めた電子線のエネルギー損失分布 $I_e(z)$ の“深さ”よりも随分浅い。また $N_{td}(z)$ のピーク深さ R_{Gp} も $I_e(z)$ のピーク深さ r_p よりかなり浅い。このように損傷の“深さ”が電子線の“深さ”より浅い原因は散乱電子線のエネルギー損失と欠陥形成効率の低下にある。なお $N_{td}(z)$ がピークを現す結果は新しい実験事実であり、その原因を種々議論した。

電子ビームが半導体レーザーのストライプ形成やモノリシック表示素子の分離に応用できる可能性を検討した。

将来の展望

Te や S をドープした GaP はドナー準位が非常に深く、ドナーバンドが伝導帯に重なるのは $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度のドナー濃度である。したがって超高濃度にドナーをドープしてもドナーバンドが重ならない純粋な伝導帯端の“拡がり”を“ X_1-X_3 吸収バンド”によって評価することができる。

さらにこのような超高濃度 GaP を使えばかなり高い照射量に対しても“ X_1-X_3 吸収バンド”の測定が可能である。なぜならドナー濃度がそれほど高くないときには照射によるキャリア除去のために“ X_1-X_3 吸収バンド”が測定できなくなるからである。したがって現在の照射量 ($\phi = 1 \times 10^{17} \text{ el. / cm}^2$) をはるかに越える $\phi = 7 \times 10^{18} \text{ el./cm}^2$ 程度の照射量に対する δ および m_2^*/m_1^* の変化が求められる。このような場合には 10^{19} cm^{-3} にもものぼる高濃度のドナー陽イオンとアクセプター負イオンが存在することになるのでポテンシャルゆらぎは極めて大きくなり、非常に深い裾状態が形成されるはずである。よってかなり高い温度でも伝導帯電子の局在化現象が観測できる可能性もある。このような目的で現在超高濃度 GaP に電極を付け、同一試料で光学測定と電気的測定（ホール測定）を行っている。光吸収によって求めた伝導帯電子濃度 n_a とホール測定によって求めたキャリア濃度 n_e を同じ温度で比較すると $n_a > n_e$ と予想できるので、これらの量によってバンド端裾状態における局在性を明らかにすることができるという本研究は将来の発展性を備えている。

高濃度試料を使えばより低い温度においても“ X_1-X_3 吸収バンド”の測定が可能であり、 δ や m_2^*/m_1^* をもっと低い温度領域まで明らかにすることができる。

本研究で行った損傷分布の実験は Si や GaAs を用いても可能である。なぜなら Si や GaAs でも照射によって“ギャップ以下の吸収”が増大するからである。ただしこの場合は可視光が使えないので、分光した赤外光を使えばよい。

本研究では GaP の“ギャップ以下の吸収”を使って損傷分布を求めたが、それ以外に“付加的吸収バンド”も損傷分布測定に使える。なぜなら照射損傷の導入に応じてキャリアが減少し、“付加的吸収バンド”の大きさも減少するからである。ただしこの場合は“キャリア補償損傷の分布”を求めたことになり、それが“ギャップ以下の吸収”によって求めた“全損傷の分布”と一致するかどうか大変興味深い問題であ

る。この研究は赤外光のマイクロデンシトメータを用いることによって可能となる。

電子ビーム照射損傷を発光ダイオードなどの分離技術として応用するためには今後多くの基礎データを積み重ねなければならない。たとえば損傷分布に及ぼす入射エネルギー依存性やスリット幅依存性を広く調べるべきである。また損傷領域内での欠陥状態の分布も興味ある研究対象で、現在顕微分光法で1部明らかにしつつある。

発光ダイオードに限らず、たとえば将来3次元素子等の“深い”分離技術を考える場合、高エネルギー電子ビームあるいは速中性子ビームを応用することが適切で、プロトン等のイオンビームでは不可能である。この中でも速中性子は最も有望であるが、中性子源の確保とビーム状に絞る技術が大きな問題点である。

今後応用に近い研究として、板状のGaP発光ダイオードを電子ビームで分離し、顕微分光装置によって1 μ m程度の分解能で発光強度分布を明らかにする。さらに分離された要素間の光学的クロストークを明らかにする計画である。

本研究は基礎的な面に比重を置いたので研究成果が直ちに実用に結びつくものではない。しかし、かつてSiにおける照射欠陥の研究が現在のシリコン技術の発達にはかり知れないほどの貢献を果したという実例もある。本研究による基礎的な成果が将来化合物半導体の躍進の一翼を担えることを期待する。

謝 辞

本論文をまとめるにあたり熱意をもって御指導を賜った京都大学工学部・松波弘之教授、川端 昭教授、万波通彦教授および岐阜大学工学部・仁田昌二教授に感謝します。仁田教授には反射率の実験において種々御指導をいただいたことにも感謝します。本研究を進めるにあたり、御指導を賜った三重大学工学部・和田隆夫教授（現：名古屋工業大学工学部）、御助言・激励を賜った筧 昌浩助教授、杉山耕一教授、増田守男教授および澤 五郎教授にも感謝します。

電子線・中性子線の照射実験には大阪府立放射線中央研究所のライナックグループ・伊藤琳典、岡部 茂（現：福井大学工学部）、奥田修一、川端啓介、佐藤佑二、盛山武祥、多幡達夫、津守邦彦（現：大阪大学産業科学研究所）、中村茂樹および福田久衛の各博士に御親切に御協力いただいた。また同所の北川通治博士には多くの有益な御議論を賜った。本実験の成果は以上の方々の御協力に負うところが大きく、謹んで謝意を表します。X線回折の実験では名古屋大学工学部・神保孝志助手に御協力いただいたことを深く感謝します。

マイクロデンストメータを用いた実験では三重大学工学部・富田 宏教授、太下昭憲助教授、吉野誠司助手および堀田克則技官に御協力いただいた。顕微分光装置を用いた実験では三重大学農学部・神山康夫助手に大変お世話になった。計算機やマイコンの実験においては工学部・服部昭三教授、三宅康二教授、那須正和教授、稲垣康善教授（現：名古屋大学工学部）および井 研治助教授に御便宜を賜った。北村 登技官（現：鈴鹿工業高等専門学校）には実験面で種々御助力いただき、本論文の原稿整理には中西玲子事務官および佐藤秀紀技官にお手伝い願った。また、この面では南出成康教授にも御厚情を賜った。以上の方々および電気系教室の教職員の方々にも深謝します。

本研究は本学学部卒研究生および大学院学生と共に進め、特に大学院学生・中西善重氏（現：日立製作所）、沢 和弘氏（現：伊勢電子工業）、沖野 祥氏（現：シャープ）、中久木 清君および伊藤伸彦君の寄与は多大である。記して謝意を表します。

なお本研究の一部は文部省科学研究費・奨励研究A（昭和54.59.60年度）の補助によるものであり、このことについても感謝します。

研究業績

本論文の内容と関連する既発表論文を以下にまとめる。

1. Effects of Radiation Defects on the Conduction Band Minimum of N-GaP
T.Endo, Y.Nakanishi and T.Wada
Proc. 11th Int. Conf. on Defects and Radiation Effects in Semiconductors, Oiso, 1980 (Inst. Phys. Conf. Ser. **59**, 1981, Bristol and London) ed.
R.R.Hasiguti p.299-304.
2. 放射線照射された半導体の光学的性質
遠藤民生, 中西善重, 和田隆夫
真空 **24** (1981) 445-455.
3. Optical Absorption and Modification of Band Edges in Irradiated GaP.
T.Endo, Y.Nakanishi and T.Wada
Japan.J.Appl.Phys.**21** (1982) 1619-1627.
4. Precise Measurements of Spatial Density Distributions of Damages
Introduced into GaP by MeV-Electron Beam Irradiations Based on its Optical
Properties (I)
T.Endo, Y.Hashimoto, Y.Nakanishi and T.Wada
Radiation Effects **84** (1985) 69-87.
5. Spatial Distributions of Damages Introduced into GaP by Collimated
MeV-Electron Beam Irradiations (II) - Comparison with Electron
Distributions by Scattering
T.Endo, A.Sadaki, S.Sasaki, K.Sawa and T.Wada
Radiation Effects **84** (1985) 89-105.
6. Conduction Band Tail Estimated by X_1-X_3 Splitting Energy in Heavily
Doped n-GaP
T.Endo, Y.Nakanishi, K.Sawa, Y.Okino and T.Wada
*Proc. Int. Conf. on Heavy Doping and the Metal-Insulator Transition in
Semiconductors, Santa Cruz, 1984*, Solid-State Electronics (Pergamon Press,

- 1985) **28** (1985) 205.
7. Anomalous Temperature Dependence of X_1-X_3 Splitting Energy and Band Tail in Irradiation-Compensated n-GaP
T.Endo, K.Sawa, Y.Nakanishi, E.Uchida, Y.Okino and T.Wada
Proc. 13th Int. Conf. on Defects in Semiconductors, Coronado, 1984
(Metallurgical Society, NY, 1985) Vol. **14a**, p.1113-1119.
 8. Surface Diffusion and U-Shaped Profile of Impurity in Semiconductors by Electron-Beam Doping
T.Wada, M.Takeda, H.Yamaguchi, N.Kitamura, T.Endo and M.Kakehi
Proc. 13th Int. Conf. on Defects in Semiconductors, Coronado, 1984 (Metallurgical Society, NY, 1985) Vol. **14a**, p.325-331.
 9. Direct Observation of Defect Profiles Changed by SEM Electron-Beam Annealing in GaAsP
T.Wada, K.Sakurai, N.Kitamura, T.Endo and M.Kakehi
Record of III-V Alloy Semiconductor Physics and Electronics Seminar, March, 1984, p.189-197.
 10. GaP 結晶における高エネルギー電子ビーム照射領域の光学的性質と損傷分布
遠藤民生, 中久木 清, 久野勝美, 杉山耕一
月刊 IONICS **4** (1986) 53-74.
 11. Practical Expression for Reflectances of GaP
T.Endo, S.Taniguchi, T.Yamanaka, M.Kamota and K.Sugiyama
Japan. J.Appl. Phys. **25** (1986) 920-921.
 12. Band-Edge Shift and X_1-X_3 Absorption Depending on Donor Concentration in GaP
T.Endo, K.Sawa, Y.Hirosaki, S.Taniguchi and K.Sugiyama
Japan. J.Appl. Phys. **26**(1987) 912-918.
 13. Spatial Distributions of Damage Introduced into GaP by Collimated MeV-Electron Beams-Lateral Spreads of Damage Compared with Electron Spreads

T.Endo, K.Nakakuki, K.Kuno and K.Sugiyama
Japan. J.Appl. Phys. **26** (1987) 618-622.

参 考

1. 電子線照射された GaP の光学的性質と損傷分布
遠藤民生, 東山陽治, 山中 徹, 中久木 清
電子通信学会, 電子部品・材料研究会, 伊勢, 1985, 信学技報 **CPM84-123**
(1985) 7-12.
2. ドープした GaP の X_1-X_3 吸収とバンド端の変形
遠藤民生, 沖野 祥, 広崎有史, 西村隆雄, 杉山耕一
電子通信学会, 半導体・トランジスタ研究会, 浜松, 1985, 信学技報 **SSD85-93** (1985) 13-18.

